Kondensationen

der

Diphenylen- und der p_2-Ditolyl-Glykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Salicylsäuremethylester.

ANHANG:

Kondensation der p_2-Ditolylglykolsäure mit α-Naphthol.

Von

Dr. Amédée Schneider.

Kondensationen

der

Diphenylen- und der p_2-Ditolyl-Glykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Salicylsäuremethylester.

ANHANG:

Kondensation der p_2-Ditolylglykolsäure mit α-Naphthol.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Amédée Schneider

aus Belfort (Frankreich)

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

—

1910

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0034

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki im Chemischen Institut der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, an dieser Stelle meinen tiefst gefühlten Dank auszusprechen für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die mir gütigst erteilten Ratschläge.

Auch Herrn Professor Dr. T. v. Estreicher, dem Vorsteher des II. Chemischen Laboratoriums, möchte ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für seine Liebenswürdigkeit und das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

ERSTER ABSCHNITT.

Kondensationen der Diphenylenglykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Salicylsäuremethylester.

EINLEITUNG.

Seit einer Reihe von Jahren ist im hiesigen chemischen Institute die Kondensation von Benzilsäure, Substitutionsprodukten und Analogen derselben mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen eingehend untersucht worden, wobei manche unerwartete Reaktion aufgefunden wurde.

Unter anderem studierten Bistrzycki und Wehrbein[1] die Einwirkung von Benzilsäure auf Toluol und gelangten hierbei in ganz normaler Weise zur Diphenyl-p-Tolylessigsäure,

$$(C_6H_5)_2C(COOH) - C_6H_4(CH_3) ,$$

als sie die Komponenten bei Gegenwart von Zinntetrachlorid 5–6 Stunden im Sieden erhielten. Irgendwelche Nebenreaktionen wurden dabei nicht beobachtet. Die Konstitution der erhaltenen Säure als para-Methylverbindung wurde von Bistrzycki und J. Gyr[2] sichergestellt. m-Xylol reagierte mit Benzilsäure ganz analog.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3080 (1901).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 657 (1904).

Als aber Bistrzycki und Fr. v. Weber [1] die gleiche Säure mit Äthylbenzol paaren wollten, fanden sie zu ihrer Überraschung, daß eine Kondensation nicht oder in nur untergeordnetem Maße eintrat, wenn die Reaktion in einer Benzollösung der Komponenten versucht wurde. Die Benzilsäure ging vielmehr zum großen Teil in Diphenylessigsäure über. Anscheinend war also eine Reduktion der Benzilsäure, nämlich Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff, eingetreten. Bistrzycki und Mauron [2] studierten diese auffallende Reaktion eingehender, ohne ihren Verlauf abschließend aufklären zu können. Sie wiesen darauf hin, daß Nef [3] bereits zehn Jahre vorher etwas ähnliches beobachtet hatte. Als er nämlich Benzilsäure mit oder ohne Zusatz von Wasser oder Benzol, oder Naphthalin auf etwa 200° erhitzte, erhielt er gleichfalls Diphenylessigsäure neben Benzophenon, Wasser, Kohlendioxyd und Harz. Nef erklärte seinen Befund durch die Annahme, daß ein Teil der Benzilsäure zunächst eine Dissoziation in Diphenylmethylen, Wasser und Kohlendioxyd erfahren habe; ersteres habe dann mit dem Wasser Benzophenon und Wasserstoff gebildet, welcher einen andern Teil der Benzilsäure zu Diphenylessigsäure reduziert habe:

$$(C_6H_5)_2C(OH).COOH = (C_6H_5)_2C< + H_2O + CO_2 \ ;$$

$$(C_6H_5)_2C< + H_2O = (C_6H_5)_2CO + H_2 \ ;$$

$$(C_6H_5)_2C(OH).COOH + H_2 =$$

$$(C_6H_5)_2CH.COOH + H_2O \ .$$

Bistrzycki und Mauron bemerken, daß sich diese Auffassung des Reaktionsverlaufes nicht ohne

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 4060, Anmerkung 4 (1907).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 4060 (1907).
[3] Ann. d. Chem. **298,** 241 (1897).

weiteres auch auf die von ihnen untersuchte Bildung der Diphenylessigsäure beim Kochen der Benzilsäure mit Äthylbenzol und Zinntetrachlorid übertragen läßt ; denn es gelang im letzteren Falle nicht, Benzophenon nachzuweisen. Auch könnte nach jener Annahme nicht mehr als *die Hälfte* der angewandten Benzilsäure in Diphenylessigsäure übergehen, während sie bisweilen mehr, als der Hälfte entspricht, erhielten (nämlich bis 1.2 g Diphenylessigsäure statt 0,93 g).

Trotzdem vermuteten die genannten Autoren, daß die Auffassung Nefs im wesentlichen doch zutreffe, indem die gelegentliche Mehrausbeute an Diphenylessigsäure durch Nebenreaktionen bedingt werde. « Aber auch, wenn man den Verlauf der Reaktion im Sinne Nefs deutet, bleibt ihr Eintreten überraschend », fügen sie hinzu. Sie fanden nämlich, daß, wenn bei der Reaktion statt Benzol Chloroform als Lösungsmittel verwendet wurde, gleichfalls vorwiegend Diphenylessigsäure entstand, daß dagegen bei Fortlassung des Lösungsmittels, wenn also Benzilsäure mit Zinntetrachlorid und Äthylbenzol allein gekocht wurde, ganz vorwiegend Äthyltriphenylessigsäure (z. B. 3,5 g), neben verhältnismäßig kleinen Mengen Diphenylessigsäure (1 g) gebildet wurde. Benzilsäure für sich mit Äthylbenzol ohne Zinntetrachlorid gekocht, erwies sich nach einer Stunde als unverändert ; nach vier Stunden war sie teilweise in Benzilid übergegangen. Erhielt man anderseits Benzilsäure und Zinntetrachlorid in Benzollösung, aber unter Fortlassung des Äthylbenzols, 2–3 Stunden im Sieden, so bildete sich Triphenylessigsäure, während Diphenylessigsäure nicht nachweisbar war. Die Sachlage war also folgende : « Unter den angegebenen Bedingungen liefert Benzilsäure mit Benzol : Triphenylessigsäure, mit Äthylbenzol : im wesentlichen Äthyl-

triphenylessigsäure ; dagegen mit einem Gemisch von viel Benzol und wenig Äthylbenzol : vorwiegend Diphenylessigsäure neben tertiären Säuren. Diese Wirkung des Gemisches beider Kohlenwasserstoffe ist um so auffallender, als der Ersatz des Äthylbenzols durch Toluol nicht den gleichen Erfolg hatte. Kocht man nämlich Benzilsäure (4 g) mit der äquimolekularen Menge Toluol (1.6 g) und Zinntetrachlorid (3 g) in Benzollösung (60 ccm) 5–6 Stunden, so erhält man ein Gemisch von Triphenyl- und Diphenyl-p-tolylessigsäure. Diphenylessigsäure wurde aber daneben nicht aufgefunden. »

Benzilsäure und Normal-Propylbenzol in Benzollösung ergaben (mit Zinntetrachlorid) sowohl Diphenylessigsäure wie Propyltriphenylessigsäure, während Benzilsäure und Cumol unter denselben Bedingungen fast ausschließlich Diphenylessigsäure lieferten, selbst dann, als die Reaktion unter Fortlassung des Benzols wiederholt wurde. Die mannigfachen Ergebnisse ihrer Untersuchungen fassen Bistrzycki und Mauron folgendermaßen zusammen :

« Die Benzilsäure zeigt gegenüber dem Benzol und seinen Monoalkylderivaten bei Gegenwart von Zinntetrachlorid eine sehr verschieden große Neigung zur Kondensation. Während sie mit Benzol und Toluol ausschließlich (soweit nachweisbar) die entsprechenden triarylierten Essigsäuren liefert, reagiert sie mit Cumol fast gar nicht, sondern wird in diesem Falle in Diphenylessigsäure übergeführt. Letztere entsteht neben tertiären Säuren auch aus Äthylbenzol und n-Propylbenzol, und zwar wird in diesen Fällen die Bildung der Diphenylessigsäure durch Verdünnung der Reaktionsgemische mit Benzol begünstigt. »

Die Benzilsäure ist als ein tertiärer Alkohol zu betrachten. Die indirekte, gleichfalls ganz unerwartete

Überführung eines solchen in den entsprechenden Kohlenwasserstoff hatten Bistrzycki und Herbst[1] schon einige Jahre vorher beobachtet. Kocht man den Methyläther des Triphenylcarbinols mit Acetylchlorid[2] oder den Äthyläther desselben Carbinols mit Essigsäureanhydrid[3], so gelangt man zum Essigsäureester des Carbinols:

$$(C_6H_5)_2C(OC_2H_5) - C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C(OCOCH_3) - C_6H_5 \quad .$$

Es war daher zu erwarten, daß der Diäthyläther des p-Oxy-triphenylcarbinols beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in den Essigsäureester des p-Äthoxytriphenylcarbinols, oder, bei der vorauszusehenden leichten Verseifbarkeit desselben, in das Äthoxycarbinol selbst übergehen würde,

$$(C_6H_5)_2C(OC_2H_5) - C_6H_4OC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C(OCOCH_3) - C_6H_4OC_2H_5 \rightarrow$$

$$(C_6H_5)_2C(OH) - C_6H_4OC_2H_5 \quad .$$

Der daraufhin angestellte Versuch (mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig oder Acetylchlorid) führte Bistrzycki und Herbst aber zum Äthoxytriphenylmethan,

$$(C_6H_5)_2CH - C_6H_4OC_2H_5 \quad .$$

Dieselbe Umwandlung des Diäthyläthers trat ein,

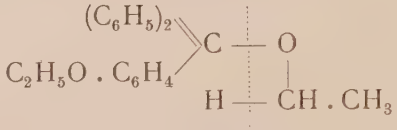
[1] Ber. **35,** 3135 (1902).

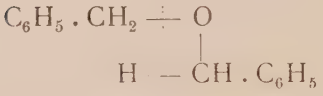
[2] Allen und Kölliker, Ann. **227,** 116 (1885).

[3] Herzig und Wenggraf, Monatshefte f. Ch. **22,** 611 (1901).

als er im Luftstrome [nicht Kohlendioxydstrome !] vier Stunden lang auf 150° erhitzt wurde [1].

Möglicherweise kann man die letztere, die trockene Spaltung des Äthers, in Parallele stellen zu der von Canizzaro [2] zuerst beobachteten, von Löwe [3] näher untersuchten Spaltung des Dibenzyläthers in Toluol und Benzaldehyd:





Ob die gleiche Annahme auch für die nasse Spaltung des genannten Diäthyläthers zulässig ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Es ist wohl möglich, daß in diesem Falle tatsächlich zuerst das erwartete Äthoxytriphenylcarbinol gebildet, aber unter der Einwirkung der genannten Reagentien (Essigsäureanhydrid, Eisessig, Acetylchlorid) sekundär in Äthoxytriphenylmethan verwandelt worden ist. Diese Vermutung stützt sich sowohl auf den [erst später festgestellten] oben geschilderten Übergang der Benzilsäure in Diphenylessigsäure, wie auch besonders auf Beobachtungen von Hugo Kauffmann mit Grombach [4] und I. Fritz [5].

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. **36,** 3571 (1903).
[2] Ann. d. Chem. **92,** 116 (1854).
[3] Ann. d. Chem. **241,** 374—376 (1887).
[4] Ber. **38,** 2702 (1907).
[5] Ber. **41,** 4423 (1908). Vrgl. auch Pannwitz, Inaug.-Dissert., Stuttgart, 1910.

Letztere Autoren haben nämlich gefunden, daß das 2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen mit Alkohol und einem großen Überschusse von Chlorzink nahezu quantitativ in die entsprechende Methanverbindung übergeht, wenn ganz bestimmte Reaktionsbedingungen innegehalten werden. Die gleiche Umwandlung erfährt das 2.5-Dimethoxytriphenylchlormethan beim Kochen mit absolutem Alkohol, indem gleichzeitig Acetaldehyd gebildet wird. Auch beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine erwärmte alkoholische Lösung des Carbinols bildet sich in sehr guter Ausbeute Dimethoxy-triphenylmethan, das bemerkenswerter Weise hierbei in zwei Modifikationen erhalten werden kann. In analoger Weise geht das Triphenylcarbinol selbst beim Erhitzen mit Chlorzink und Alkohol in Triphenylmethan über.

Ähnliches stellten Kauffmann und Fritz fest für das 2.5-2′.5′-Tetramethoxytriphenylcarbinol und für das 2.5-2′.5′-2″.5″-Hexamethoxytriphenylcarbinol.

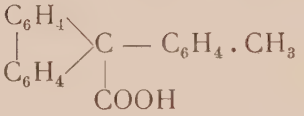
Endlich beobachteten Bistrzycki und Seeberg kurz vor dem Abschluß der vorliegenden Arbeit (nach gefälliger Privatmitteilung) [1], daß Triphenylcarbinol bei mehrtägigem Stehen in eisessig-schwefelsaurer Lösung in Triphenylmethan übergeht, wenn gleichzeitig p-Kresol zugegen ist, nicht aber bei Abwesenheit des letzteren.

In allen diesen Fällen handelt es sich also um den Ersatz eines Carbinolhydroxyls durch Wasserstoff, wie bei der Umwandlung der Diphenylglykolsäure [Benzilsäure] in Diphenylessigsäure.

Zur Aufklärung dieser sonderbaren Reaktion, speziell ihrer eben erwähnten Form, war es ohne Zweifel

[1] Vrgl. Seeberg, Inaug.-Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1910, S. 54.

erwünscht, den Prozeß bei solchen Oxysäuren zu studieren, die mit der Benzilsäure vergleichbar sind. Hierfür bot sich in erster Linie die Diphenyl*en*glykolsäure dar, die im hiesigen Laboratorium nicht nur mit Phenolen [1], sondern auch mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen bereits kondensiert worden ist. Unter den letzteren ist nur das Toluol bezüglich seiner Paarungsfähigkeit gegenüber der genannten Säure mit günstigem Resultate untersucht worden und zwar von Bistrzycki und O. Rentschler [2], welche dabei, wieder unter Vermittlung von Zinntetrachlorid, die erwartete ms-p-Tolyl-fluoren-ms-carbonsäure erhielten :



Die Ausbeute an roher Säure war eine recht befriedigende ; bei der Reinigung aber ging sehr viel verloren. Über eine etwaige Bildung von Diphenylenessigsäure als Nebenprodukt sagen die Autoren nichts. Doch ist dabei zu bemerken, daß die Reaktion zu einer Zeit angestellt wurde, als die mehrfach erwähnte Entstehung von Diphenylessigsäure aus Benzilsäure noch nicht näher untersucht worden war.

In der vorliegenden Arbeit, zu der ich die Anregung Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki verdanke, wurde zunächst das Studium der Kondensationen von Diphenylenglykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

[1] Vgl. F. v. Weber, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1905), S. 21 und ff.

[2] Vgl. O. Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz, (1906) S. 39 und ff.

wieder aufgenommen in der Absicht, sowohl die dabei als normale Produkte erwarteten tertiären Säuren näher zu charakterisieren, als auch festzustellen, ob etwa in anormaler Reaktion Diphenylenessigsäure dabei gebildet würde.

Im Anschluß an diese Untersuchungen und zu deren Vervollständigung wurde im zweiten Teile der Arbeit die p_2-Dimethylbenzilsäure [p_2-Tolilsäure] in der gleichen Richtung untersucht.

Über das Ergebnis berichtet der experimentelle Teil.

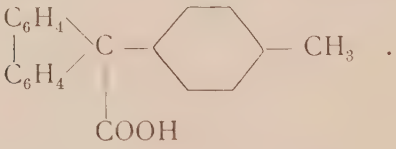
EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien

zu den nachstehenden Untersuchungen wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

Die Diphenylenglykolsäure wurde nach dem von F. v. Weber[1] ausgearbeiteten Verfahren dargestellt. In den meisten Fällen besaß sie kristallwasserfrei den von Elias[2] angegebenen Schmelzpunkt 163–164°, während v. Weber 162° gefunden hatte.

ms-(p-Tolyl)-fluoren-ms-carbonsäure,



Diese Säure ist, wie oben erwähnt, von Bistrzycki und O. Rentschler[3] bereits erhalten, jedoch nicht eingehender untersucht worden. Sie wurde jetzt behufs

[1] Dissertation, Freiburg, Schweiz (1905), Seite 19 und 20. Vgl. auch J. Schmidt und Bauer, Ber. **38,** 3757 (1905), sowie Staudinger, ebenda **39,** 3062 (1906).

[2] Dissertation, Königsberg i. Pr. (1904), Seite 7.

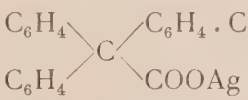
[3] O. Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1906), Seite 39.

näherer Charakterisierung aufs neue dargestellt und zwar nach den Angaben jener Autoren. Es erwies sich aber als zweckmäßig, die Mengenverhältnisse der Reagentien abzuändern. Gewöhnlich wurden 3 g Diphenylenglykolsäure, 60 g *reines* Toluol und höchstens 3 g wasserfreies Zinntetrachlorid in Arbeit genommen. Das Reaktionsgemisch färbte sich nach 30–40 Minuten langem Kochen braun und ergab nach der üblichen Behandlung (vgl. S. 29) ein rein weißes Rohprodukt in sehr guter Ausbeute.

Als einmal das gewöhnliche Handelstoluol verwendet wurde, riefen die ersten Tropfen Zinnchlorid eine tief weinrote Färbung des Gemisches hervor, und die Wände des Reaktionsgefäßes bedeckten sich mit einer bedeutenden Schicht eines schwarzen, harzigen Körpers. Das erhaltene Rohprodukt war stark gefärbt und nicht zur Kristallisation zu bringen. Letztere Operation ist ohnehin schon schwierig und mit ganz erheblichen Verlusten verbunden. Deshalb wurde zu den nachfolgenden Untersuchungen ein durch Lösen in Natriumbicarbonat-Lösung und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigtes, jedoch nicht umkristallisiertes Produkt benutzt, das sich nach vorherigem Erweichen bei 173–176° unter Braunfärbung zersetzte.

Die reine Säure (aus Benzol) zersetzt sich bei 179° bis 180° unter Rotfärbung und nach kurz vorhergehendem Erweichen.

Silbersalz,



Zur Darstellung des Silbersalzes wird die fein pulverisierte, rohe Säure in Wasser suspendiert und tropfen-

weise mit verdünntem Ammoniakwasser versetzt, bis sie größtenteils in Lösung gegangen ist. Diese Lösung, welche neutral ist, also nicht von überschüssigem Ammoniak befreit zu werden braucht, wird abfiltriert und mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Hiebei fällt das Silbersalz als fein verteilter, weißer Niederschlag aus, der durch Schütteln sich zusammenballt. Er wird unter Lichtabschluß schnell abgesaugt, ausgewaschen und auf gut abgeriebenem und mit Äther abgespültem, porösem Ton getrocknet.

Der Analyse unterworfen, hinterließen

0,1404 g Substanz
0,0376 g metal. Silber.

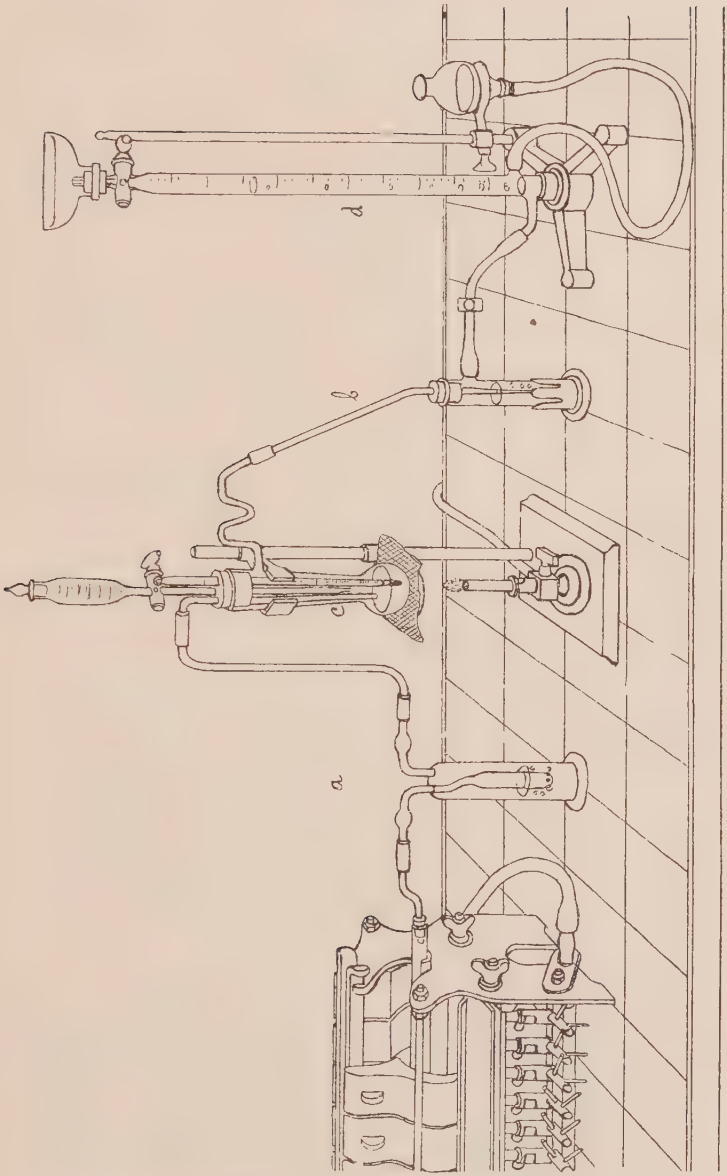
Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2Ag$:
Ag. 26,78 %	26,53 %.

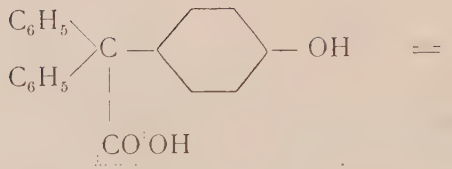
Abspaltung von Kohlenmonoxyd

aus der ms-(p-Tolyl)-fluoren-ms-carbonsäure.

Während die p-Oxytriphenylessigsäure [1] und ihre Homologen, die ortho- und meta-Kresyldiphenylessigsäure [2], beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur die äquimolekulare Menge Kohlenoxyd aus der Carboxylgruppe abspalten und in die entsprechenden Carbinole übergehen :

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. **34,** 3073 (1901).
[2] Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. **36,** 3558 (1903).


d
b
a



$$(C_6H_5)_2{>}C(OH){-}C_6H_4OH + CO \quad ,$$

ergaben spätere Untersuchungen[1], daß die p-Oxyphenyl-diphenyl*en*-essigsäure und ihre Analogen diese Reaktion erst bei höherer Temperatur und dann in viel beschränkterem Maße zeigen. Allem Anscheine nach tritt im letzteren Falle bei der erhöhten Temperatur eine teilweise Sulfonierung ein, welche die Carboxylgruppe (soweit sie nicht eine Kohlen-*di*-oxydabspaltung erfährt), vor der Entcarbonylierung schützt[2]. Bei der vorliegenden p-Tolyl-diphenylenessigsäure konnte die Neigung zur Sulfonierung geringer, die Kohlenoxyd-Entwicklung daher stärker sein, was zu ermitteln nicht überflüssig erschien. Aus diesem Grunde unterwarfen wir die Säure einer quantitativen Kohlenoxydabspaltung nach der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode[3] in dem durch die nebenstehende Skizze veranschaulichten Apparate. Zunächst wird aus diesem die Luft verdrängt durch Kohlendioxyd, das durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt und in der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche (a) getrocknet wird. Nun läßt man aus dem Tropftrichter reine konzentrierte Schwefelsäure (1,84)

[1] Vgl. v. Weber, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1905), S. 31 und 32. O. Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1906), S. 46.

[2] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 62 (1906).

[3] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 53—54 (1906).

auf die in dem Kölbchen (c) befindliche Substanz fließen und fängt das entweichende Kohlenoxyd in einem Schiff'schen Azotometer (d) über analytischer Kalilauge auf [1], nachdem es eine im Zylinder (b) befindliche, kalt gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat passiert hat, die zur Absorption von etwa sich bildender schwefliger Säure [2] dient. Zur Ermittlung des nie fehlenden Gehaltes an (nicht völlig verdrängter) Luft im Kohlenoxyd läßt man dieses, nachdem sein Volumen abgelesen worden ist, von ammoniakalischer Cuprochloridlösung absorbieren. Den kleinen übrigbleibenden Gasrest, den Luftstickstoff, rechnet man auf Luft um und zieht deren Volumen von dem abgelesenen Kohlenoxydvolum ab.

Die rohe p-Tolylfluorencarbonsäure löst sich teilweise in der Schwefelsäure (40 ccm) bei Zimmertemperatur mit gelb-orange Färbung.

Da keine merkliche Gasentwicklung erfolgte, wurde langsam bis auf 50–55° erwärmt, wobei sich die Säure nun vollständig mit rot-oranger Farbe löste. Gleichzeitig trat eine träge Gasentbindung ein. Steigerung der Temperatur hatte eine tief violett-schwarze Färbung der Lösung und eine etwas vermehrte Gasentwicklung zur Folge. Ein Temperatur-Optimum konnte nicht sicher verzeichnet werden; doch schien es, daß zwischen ungefähr 145° und 150° das meiste Gas überging. Er-

[1] Die Tabelle für volumetrische Stickstoffbestimmung von Wolff und Baumann (Berlin, 1886. Springer) kann auch ohne weiteres zur Ermittelung der Kohlenoxydprozente dienen, da das Volumgewicht beider Gase so angenähert gleich ist, daß es für diesen Zweck als identisch betrachtet werden kann.

[2] W. Authenrieth, quant. chem. Analyse. Freiburg i. Br., 1899, S. 155. Vgl. auch Ruff und Jeroch, Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 409 (1905).

hitzt wurde bis 200°, wobei reichliche Mengen von Schwefeldioxyd von der zwischengeschalteten Bicarbonatlösung absorbiert wurden.

0,4432 g Substanz gaben
14,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgez.) bei 18° und 711 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2 - CO$:
CO 3,62 %	9,33 %.

Die erkaltete Schwefelsäurelösung ergab beim Eingießen in kaltes Wasser keinen Niederschlag, was auf die Bildung eines sulfonierten Produktes schließen läßt.

Auch hier blieb also die Menge des erhaltenen Kohlenoxyds hinter der berechneten Menge weit zurück.

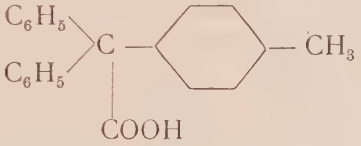
Wenn, wie oben erwähnt, die eintretende Sulfonierung die Ursache für die Unvollständigkeit der Kohlenoxydabspaltung war, so lag es nahe, zu versuchen, ob sich letztere nicht durch andere Mittel, z. B. durch konzentrierte Phorsphorsäure mit besserem Erfolge durchführen ließe. Daß diese letztere Säure (als Anhydrid) unter Umständen auch Kohlenoxyd abzuspalten vermag, hat Ph. Walter[1] an der Camphersäure bewiesen.

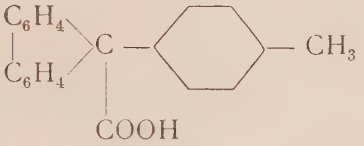
Ein Versuch mit konzentrierter Phorsphorsäure (spez. G. 1,70, entsprechend etwa 84 %), in derselben Weise ausgeführt wie mit Schwefelsäure, ergab aber ein negatives Resultat. Die p-Tolylfluorencarbonsäure schmolz beim Erhitzen, ohne sich zu lösen. Obwohl bis auf 180° erhitzt wurde, konnte nicht die geringste Spur einer Kohlenoxydentwicklung bemerkt werden.

[1] Ann. de Chimie et de Phys. (2), **75**, 212 (1840).

Die nach dem Erkalten hinterbliebene glasartige Masse schmolz bei 123–125°, scheint also aus dem entsprechenden Methankörper (S. 27) zu bestehen.

Es ist nicht uninteressant, sich zu vergegenwärtigen, wie verschieden sich zwei so ähnlich gebaute Säuren, wie die der Formeln I und II, bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure verhalten.

I. 

II. 

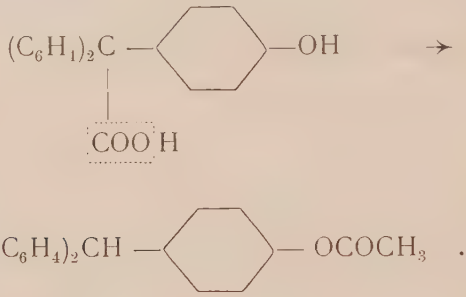
Die Diphenyl-p-tolylessigsäure (Formel I) gibt nach Bistrzycki und Schick[1] leicht und quantitativ Kohlenoxyd ab, indem sie dabei in das Diphenyl p-tolylcarbinol übergeht; die Diphenylen-p-tolylessigsäure (Formel II) liefert, wie oben gezeigt, nur schwierig und wenig Kohlenoxyd, indem Sulfonierung eintritt.

ms-p-Tolyl-fluoren,

Beim Versuche, die p-Oxyphenylfluorencarbonsäure

[1] Ber. **37,** 656, Anm. 3 (1904).

nach der Methode von Liebermann und Hörmann [1] zu acetylieren, fanden Bistrzycki und v. Weber [2], daß das Phenolhydroxyl wohl acetyliert, gleichzeitig aber Kohlendioxyd abgespalten wurde:



Ähnliches beobachteten Bistrzycki und Rentschler [3], als sie die ms-[4-Methoxy-3,5-dibromphenyl-] fluoren-ms-carbonsäure mit mäßig konzentrierter Kalilauge kochten.

Das gleiche Verhalten wurde nun bei der ms-p-Tolylfluoren-ms-carbonsäure festgestellt, als versucht wurde, sie mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge in den Ester überzuführen. Ein solcher wurde überhaupt nicht erhalten, sondern das Produkt erwies sich als ms-p-Tolylfluoren, das bereits seit langer Zeit bekannt ist. Hemilian hatte es zuerst durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit Toluol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid erhalten [4].

[1] Ber. **11,** 1619 (1878), **12,** 1294 (1879).

[2] F. v. Weber, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1905, S. 29.

[3] O. Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906, S. 53—54.

[4] Ber. **11,** 203 (1878).

Diese Abspaltung von Kohlendioxyd vollzieht sich nicht nur beim Kochen mit verdünnter wässeriger Kalilauge, sondern sogar schon bei längerem Erhitzen mit Wasser oder auch, wie bei der Oxyphenylfluorencarbonsäure, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Am zweckmäßigsten erwies sich Erhitzen mit einem geringen Überschusse methyl-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100°. Beim Erkalten des Rohrinhaltes scheidet sich der entstandene Kohlenwasserstoff in fester Form ab. Er wurde mit Wasser gut ausgewaschen und aus Methylalkohol oder Eisessig kristallisiert.

So wurden farblose, mikroskopische, prismatische Nadeln erhalten, die, langsam erhitzt, nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 124°-125° schmolzen.

Sie sind schon in der Kälte leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform oder Aceton, weniger in Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig oder Ligroin, von welch' letzteren Lösungsmitteln sie erst in der Siedehitze ziemlich leicht aufgenommen werden.

Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung kaum gelöst; fügt man zu der schwefelsauren Suspension eine Spur Salpetersäure, so färbt sich die Lösung grünlich.

Eine zweimal aus Methylalkohol kristallisierte Probe des Körpers lieferte bei den Analysen folgende Werte (Analyse I mit Bleichromat, Analyse II im Platinschiffchen.)

I.	II.	
0,1192	0,1164 g	Substanz gaben
0,4092	0,3990 g	Kohlendioxyd und
0,0737	0,0684 g	Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{16}$:
	I.	II.	
C =	93,63 %	93,49 %	93,75 %
H =	6,87 %	6,53 %	6,25 %.

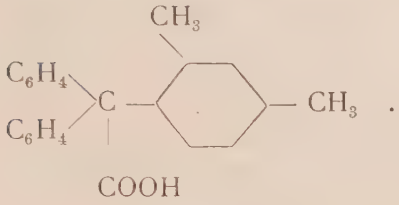
Hiernach dürfte über die Identität des Produktes mit dem p-Tolylfluoren von Hemilian kein Zweifel bestehen, wenn auch Hemilian als Schmelzpunkt seines aus Eisessig kristallisierten Kohlenwasserstoffes 128° angibt. Bei diesen und den später zu beschreibenden Arylfluorenen hängt der Schmelzpunkt ein wenig von der Art des Erhitzens ab.

Die p-Tolylfluorencarbonsäure spaltet, für sich über den Schmelzpunkt erhitzt, zwar auch Kohlendioxyd ab, doch ist der hierbei erhaltene Kohlenwasserstoff weniger leicht zu reinigen als der mit alkoholischem Kali dargestellte. Im letzteren Falle betrug die Ausbeute an Rohprodukt etwa 93 % der theoretisch möglichen.

Ein Versuch, die oben erwähnte Säure mit Dimethylsulfat und Natronlauge zu esterifizieren [1], lieferte ebensowenig den gewünschten Ester wie die Behandlung mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr. Wahrscheinlich wird auch in diesem Falle aus der Carboxylgruppe Kohlendioxyd eliminiert.

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie **23,** 383 (1902). C. Graebe und Martz, Ber. **36,** 215 (1903). Werner und Seybold, Ber. **37,** 3658 (1904). Hans v. Liebig, Ber. **37,** 4036 (1904). Hans Meyer, Ber. **37,** 4144 (1904).

ms-m-Xylyl-fluoren-ms-carbonsäure,



Rentschler[1] hat bereits versucht, die Diphenylenglykolsäure mit Xylolen *in Benzollösung* zu kondensieren. Er erhielt stark gefärbte Produkte, die er nicht zum Kristallisieren bringen konnte.

Wie gleich gezeigt werden soll, lassen sich die Reaktionen bei o- und m-Xylol mit gutem Erfolge durchführen, wenn man die reinen Kohlenwasserstoffe anwendet und das Benzol fortläßt.

Zu einer kochenden Lösung von 3 g Diphenylenglykolsäure in 50–60 ccm reinem m-Xylol wurde in kleinen Anteilen 3 g mit (4–5 ccm) Meta-Xylol verdünntes Zinntetrachlorid zugefügt. Unter Braunfärbung und Aufschäumen tritt alsbald eine Reaktion ein, die man nicht länger als 40–45 Minuten andauern läßt, da sich bei längerem Kochen leicht Verharzungsprodukte bilden und eine verminderte Ausbeute erhalten wird. Aus ebendemselben Grunde ist es auch nicht zu empfehlen, die Operation in größerem Maßstabe vorzunehmen. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser vom Zinnchlorid befreit und hierauf der Xylolschicht die gebildete Säure durch verdünnte Sodalösung entzogen. Beim vorsichtigen Ansäuern der filtrierten soda-alka-

[1] Dissertation, Freiburg, Schweiz (1906), S. 41.

lischen Lösung mit verdünnter Salzsäure schied sich ein weißer, leicht filtrierbarer Niederschlag ab, der gewaschen und auf porösem Ton getrocknet wurde.

Die Ausbeute an rohem Produkt war bei Einhaltung obiger Bedingungen stets 90–95 % der theoretisch zu erwartenden Menge.

Die Substanz wird von den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig, schon in der Kälte mehr oder minder leicht aufgenommen. Von Ligroin wird sie selbst beim Kochen kaum merklich gelöst, ebenso von Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst beim Anwärmen gänzlich und zwar mit violetter Farbe, ohne daß eine nennenswerte Gasentwicklung zu bemerken ist.

Die Verbindung wurde durch Stehenlassen einer mit Wasser versetzten äthylalkoholischen Lösung in farblosen, mikroskopischen Blättchen erhalten, die, im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, bei 187°–188° unter Aufschäumen und leichter Braunfärbung sich zersetzen. Sie sind in kalter, verdünnter Sodalösung oder in verdünntem Ammoniakwasser löslich. Letztere Lösungen werden beim Kochen trüb.

Mit Bleichromat verbrannt, gaben

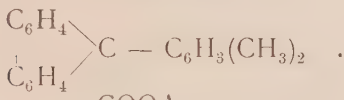
0,1388 g Substanz
0,4276 g Kohlendioxyd und
0,0748 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O$:
C 84,02 %	84,08 %
H 5,99 %	5,73 %.

Entstehungsweise, Verhalten und Zusammensetzung sprechen dafür, daß die erwartete Xylyl-fluoren-carbonsäure vorliegt. Die in der Formel der Überschrift gemachte Annahme, über die Stellung der beiden Methyle gegenüber dem Rest der Diphenylenglykolsäure, entspricht der allgemeinen Erfahrung. Da aber diese Stellung immerhin nicht speziell bewiesen worden ist, ist der Name ms-(m-Xylyl-)fluoren-ms-carbonsäure, der genaueren Bezeichnung (ms-2,4,-Dimethylphenyl-fluoren-carbonsäure) vorzuziehen.

Das Kaliumsalz der Säure wird durch kalte, überschüssige Kalilauge abgeschieden.

Silbersalz,



Das Silbersalz wurde, wie bei der vorigen Säure (S. 19), durch überschüssige Silbernitratlösung aus der Lösung des Ammoniumsalzes als feiner, weißer Niederschlag erhalten. Es wurde ausgewaschen und auf porösem Ton im Vakuum getrocknet.

Beim Erhitzen hinterblieben aus

0,1206 g Substanz
0,0306 g metal. Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2Ag$:
Ag = 25,38 %	25,64 %.

Kohlenoxyd-Abspaltung.

Auch die vorliegende Säure wurde der Kohlenoxyd-Abspaltung unterzogen. Qualitative Vorversuche (S. 30) hatten zwar eine Gasentbindung erkennen lassen, jedoch erst bei ziemlich gesteigerter Temperatur, und als die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen wurde, resultierte eine klare Flüssigkeit.

Bei einem Versuche (I) kamen 0,3892 g Substanz zur Verwendung. Mit ungefähr 40 ccm Schwefelsäure (spez. G. 1,84) übergossen, entstand unter teilweiser Lösung der organischen Säure eine violett gefärbte, schwefelsaure Lösung, jedoch ohne merkliche Gasentwicklung. Erst beim Anwärmen trat eine solche ein. Sie war zwischen etwa 130°–160° am deutlichsten bemerkbar. Erhitzt wurde bis 200°.

Erhalten wurden aus

0,3892 g Substanz
5,55 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei 13° und 724,5 mm Barometerstand.

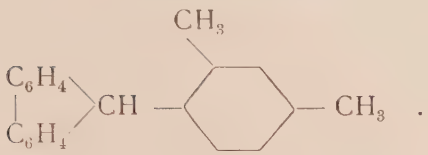
Ein zweiter Versuch (II), unter ganz denselben Bedingungen ausgeführt, gab folgende Resultate:

0,2399 g Substanz gaben
4,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd (abzgl. Luft) bei 13,5° und 708 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2 - CO$:
	I.	II.	
CO =	1,61 %	2,02 %	8,92 %.

Es wurde also ganz auffallend wenig Kohlenoxyd erhalten.

ms-m-Xylyl-fluoren,



Wie Seite 26 dargelegt, spaltet die ms-4-Methyl-phenyl-diphenylen-essigsäure beim Erhitzen mit methylalkoholischem oder wässerigem Kali fast glatt Kohlendioxyd ab und geht dabei in den entsprechenden Methankörper über.

Ein ganz ähnliches Verhalten weist auch die m-Xylyl-fluoren-ms-carbonsäure auf.

2 g der Säure wurden in einer Porzellanschale mit etwa 10 %-iger Kalilauge gekocht. Die klare Lösung trübt sich alsbald milchig und scheidet ölig-harzige Tröpfchen aus. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis das Gemisch sich beinahe geklärt hat (ungefähr 20–25 Minuten). Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff gesammelt und im Mörser mit Wasser zerrieben, wobei er fest wird. Er wird abfiltriert, gewaschen und auf porösen Ton gestrichen. Die Ausbeute an rohem Produkte war eine wechselnde; im besten Falle betrug sie 60–65 % der zu erwartenden Maximalmenge.

Wie die bereits besprochenen Körper ist auch dieses Produkt bei Zimmertemperatur in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Aus Methylalkohol, besser noch aus Äthylalkohol wurde es durch vorsichtige Zugabe von Wasser in atlasglänzenden Büscheln kleiner Nadeln erhalten, die sich unter dem Mikroskope als Prismen erwiesen. Nach wiederholtem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt

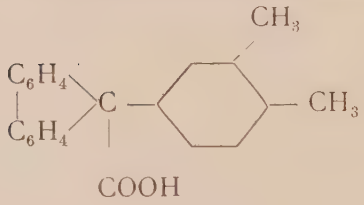
bei 74°–75°. Die Kristallisation ist ziemlich verlustreich, da das Produkt leicht ölig ausfällt.

Zweimal aus Äthylalkohol und Wasser kristallisiert, wurde die Substanz im Vakuum getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

0,1314 g Substanz lieferten
0,4494 g Kohlendioxyd und
0,0814 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}$:
C = 93,28 %	93,33 %
H = 6,88 %	6,67 %.

ms-o-Xylyl-fluoren-ms-carbonsäure,



Unter den bei dem m-Xylol (S. 29), angegebenen Bedingungen vereinigt sich auch o-Xylol mit der Diphenylenglykolsäure. Des verhältnismäßig hohen Preises des o-Xylols wegen wurden die Kondensationen in kleinerem Maßstabe ausgeführt und der nicht verbrauchte Kohlenwasserstoff zurückgewonnen.

Zu einer kochenden Lösung von 2 g Diphenylenglykolsäure in 40–50 ccm o-Xylol wurden allmählich 0,5-1 ccm Zinntetrachlorid hinzugefügt, das mit o-Xylol verdünnt war. Die Reaktion tritt alsbald ein unter Aufschäumen und Braunfärbung des Gemisches. Nachdem dieses während 55–60 Minuten in gelindem Sieden

erhalten worden war, wurde es erkalten gelassen und in der angegebenen Weise zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit verdünnter, kalter Sodalösung gut durchgeschüttelt. Bei vorsichtigem Ansäuern der letzteren mit verdünnter Salzsäure wurde ein feiner, etwas gefärbter Niederschlag erhalten, der mit kaltem Wasser gewaschen und auf porösem Ton getrocknet wurde. Die Ausbeute an rohem Produkt (91 %) näherte sich der theoretisch möglichen Menge.

Es ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich. Bei Wasserzugabe kristallisieren aus der Lösung kleine, kreuzförmig zusammengewachsene, unregelmäßige Blättchen. Methylalkohol nimmt es ebenfalls sehr leicht auf. Mit Wasser vorsichtig verdünnt, scheidet die Lösung mikroskopische, wetzsteinähnliche Täfelchen aus.

Aus einer mit Ligroin versetzten Lösung in Benzol in welchem sich das Produkt ebenfalls leicht löst, fielen beim Verdunsten mikroskopische, zu Aggregaten vereinigte prismatische Kristalle aus.

Auch Chloroform, Äther, Aceton und Eisessig lösen diese mit Leichtigkeit, während Ligroin sie kaum aufnimmt.

Durch Verdünnung der Lösung mit Wasser konnte die Verbindung aus Aceton und Eisessig kristallisiert erhalten werden.

Beim Anwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Substanz allmählich in Lösung. Diese ist zuerst rötlich gefärbt und wird bei höherer Temperatur mehr rotviolett, unter geringer Gasentwicklung.

Das reine Produkt zersetzt sich bei 198° unter Aufschäumen und leichter Gelbfärbung.

Eine aus verdünntem Methylalkohol kristallisierte Probe lieferte bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Zahlen :

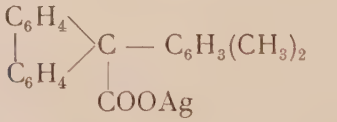
0,1204 g Substanz gaben
0,3712 g Kohlendioxyd und
0,0650 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
C = 84,08 %	84,08 %
H = 6,00 %	5,73 %.

Auch in diesem Falle ist die in der Formel der Überschrift angenommene Stellung der Methyle so gut wie sicher, wenn auch nicht direkt bewiesen.

Das Kalium- und das Natriumsalz wurden als langgestreckte Täfelchen erhalten, aber nicht näher untersucht. Das Ammoniumsalz läßt sich durch Zusatz von Ammoniumchlorid aus der Lösung in Ammoniakwasser leicht aussalzen.

Silbersalz,



In derselben Weise wie aus den vorigen, wurde auch aus dieser Säure das Silbersalz als feiner, weißer Niederschlag erhalten.

0,1980 g Substanz gaben
0,0513 g metall. Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2Ag$:
Ag = 25,91 %	25,64 %.

Kohlenoxyd-Abspaltung.

Ein qualitativer Versuch hatte gezeigt, daß die o-Xylylfluorencarbonsäure bei erhöhter Temperatur von konzentrierter Schwefelsäure unter Gasentwicklung gelöst wird. Nun wurde in der üblichen Weise (S. 20) der quantitative Verlauf dieser Reaktion festgestellt.

Die fein gepulverte Substanz wurde mit 50 ccm Schwefelsäure übergossen, in welcher sie sich teilweise mit hellbrauner Färbung löste, ohne merklich Kohlenoxyd abzuspalten.

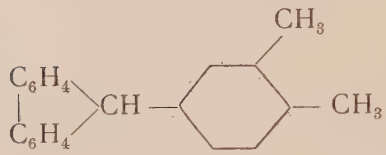
Beim Anwärmen schlug die Farbe der Lösung in tief kirschrot um, und eine träge Gasentwicklung trat dabei auf (bei ungefähr 170° namhaft). Erhitzt wurde bis 200°, bei welcher Temperatur Schwefeldioxyd in beträchtlichen Mengen überging.

0,2572 g Substanz gaben
3,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei 18° und 714 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2 - CO$:
CO = 1,52 %	8,92 %.

In der vorgeschalteten Bicarbonatlösung wurden durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung 0,0733 g Schwefeldioxyd nachgewiesen, entsprechend 25,61 ccm dieses Gases. Es war also eine starke Oxydation vor sich gegangen.

ms-o-Xylyl-fluoren,



In Analogie mit den beschriebenen Säuren aus Toluol und meta-Xylol läßt sich auch die o-Xylyl-fluorencarbonsäure leicht in das zugehörige Methanderivat überführen.

3 g der Säure wurden in einer Schale mit verdünnter Kalilauge bis zur Klärung in gelindem Sieden erhalten (ungefähr 20 Minuten). Dabei schied sich ein hellgelbes, öliges, zähes Produkt aus, das beim Waschen mit Wasser fester wurde. Auf Ton getrocknet, wog es 2,2 g. Die Ausbeute betrug also 90 % der theoretischen.

Auch dieser Körper zeichnet sich, wie die bereits beschriebenen Methanabkömmlinge, durch Leichtlöslichkeit in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln aus.

Die Substanz wird, wenn sie rein ist, von kalter, konzentrierter Schwefelsäure nicht aufgenommen.

Aus Aceton + Wasser wurden mikroskopische, flache Nadeln erhalten; aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol schieden sich nach einigem Stehen zu Büscheln vereinigte, prismatische Nädelchen ab, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 97°–99° schmolzen.

Der kristallisierten Substanz war fast stets eine gelbliche, harzige Verunreinigung beigemischt; doch gelang es, eine reine Probe des Methankörpers durch Auslesen einheitlicher Kristalle zu erhalten. Sie wur-

den im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und mit Hilfe von Bleichromat verbrannt.

0,1716 g Substanz lieferten
0,5868 g Kohlendioxyd und
0,1096 g Wasser.

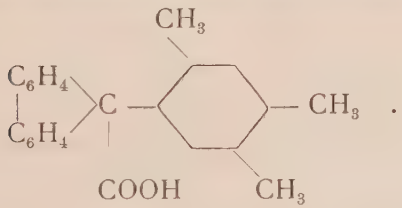
Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}$:
C = 93,26 %	93,33 %
H = 7,09 %	6,67 %.

Kondensation mit p-Xylol.

Ein Versuch, die Diphenylenglykolsäure mit p-Xylol zu kondensieren, schlug fehl.

Damit soll aber nicht gesagt sein, daß unter geeigneten Bedingungen eine Reaktion nicht eintreten könnte.

ms-Pseudocumyl-fluoren-ms-carbonsäure,



.

Der Erfolg bei den Kondensationen mit ortho- und mit meta-Xylol gab Anlaß zu Versuchen, die Reaktion auch auf die Trimethylbenzole zu übertragen und zwar zunächst auf das Pseudocumol.

Eine kochende Lösung von 3 g Diphenylenglykolsäure in 50–60 ccm reinem Pseudocumol wurde mit 3 g Zinntetrachlorid, das mit ungefähr 5–6 ccm Pseudo-

cumol verdünnt worden war, allmählich versetzt. Die dabei eintretende Reaktion ist ziemlich heftig. Das Gemisch färbt sich tief braun. Nach 25 Minuten langem Kochen wurde es abgekühlt, mit ungefähr 100 ccm Äther verdünnt, vom überschüssigen Zinnchlorid befreit und hierauf mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Die abgehobene sodaalkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein wenig der erwarteten Säure aus. Die Hauptmenge wurde aber erst nach einigem Erwärmen auf dem Waserbade (zur Vertreibung des gelösten Äthers) als bräunlich gefärbte, sandige Masse erhalten, im ganzen 3 g eines bei 180–184° schmelzenden Rohproduktes.

Dasselbe ist in Ligroin unlöslich, löst sich aber leicht in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz erst beim Erwärmen unter blaßvioletter Färbung der Lösung, die bei stärkerem Erhitzen tiefviolett wird, ähnlich einer Lösung von Kaliumpermanganat.

Aus Eisessig kristallisiert die Substanz bei vorsichtiger Verdünnung in mikroskopischen, langgestreckten, zugespitzten Täfelchen, die sich bei 192° unter Aufschäumen und geringer Braunfärbung zersetzen. Die Ausbeute an reinem Produkt ist sehr mangelhaft.

Eine durch zweimalige Kristallisation gereinigte Probe lieferte nach dem Trocknen im Vakuum über Natronkalk bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Zahlen:

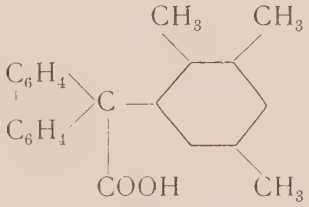
0,1238 g Substanz gaben
0,3832 g Kohlendioxyd und
0,0704 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$:
C = 84,42 %	84,15 %
H = 6,32 %	6,10 %.

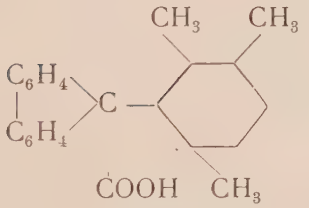
Es liegt also ein Körper von der erwarteten Zusammensetzung vor.

Welches aber die spezielle Konstitutionsformel dieser Pseudocumyl-fluoren-carbonsäure ist, läßt sich nicht ohne weiteres sicher angeben. Drei Formeln sind theoretisch möglich :

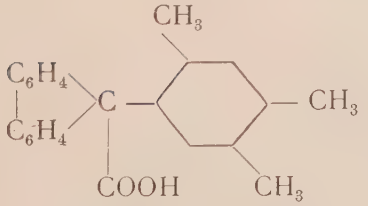
I.



II.



III.

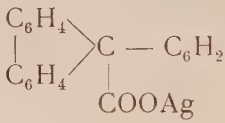


Wahrscheinlich trifft die Formel III zu, nach der die Kuppelung des Diphenylenglykolsäurerestes in Para-

Stellung zu einer und in Ortho-Stellung zu einer zweiten der drei Methylgruppen des Pseudocumols zustande gekommen ist.

Gleich der Seite 29 beschriebenen Säure löst sich auch diese Substanz in verdünntem Ammoniak und in verdünnter Sodalösung bei ganz gelindem Anwärmen. Aus ersterer Lösung wird das Ammoniumsalz durch Zusatz von Chlorammoniumlösung, aus letzterer das Natriumsalz durch Kochsalzlösung bequem ausgesalzen. Auch das Kaliumsalz läßt sich leicht erhalten.

Silbersalz,



Das Silbersalz der Säure stellt ebenfalls (S. 19) einen feinen, weißen Niederschlag vor. Es wurde unter Ausschluß des Tageslichtes abfiltriert, gewaschen, auf einen präparierten Tonscherben gestrichen und schließlich im Vakuum getrocknet.

I.	II.	
0,1510	0,1252 g	Substanz gaben
0,0380	0,0314 g	metall. Silber.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2Ag$:
I.	II.	
Ag. = 25,16 %	25,08 %	24,83 %.

Kohlenoxyd-Abspaltung.

Die Pseudocumyl-fluorencarbonsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaßvioletter Farbe

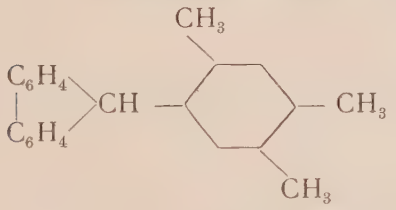
ohne Gasentwicklung auf. Eine solche kam erst etwa bei 90° zustande, wobei die Farbe der Lösung tief violett wurde. Erst bei 120°–135° wurde die Gasentwicklung deutlicher, obwohl sie im Vergleich zu einer normal verlaufenden Abspaltung ziemlich träge war und selbst bei höherer Temperatur nicht lebhaft wurde. Bei ungefähr 185° begann Schwefeldioxyd überzugehen. Die Endtemperatur war 200°.

0,1458 g Substanz gaben
4,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei 17° und 693 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2 - CO$:
CO = 3,49 %	8,54 %.

In der vorgelegten Bicarbonatlösung ließen sich 0,0736 g (entsprechend 25,7 ccm) Schwefeldioxyd nachweisen.

ms-Pseudocumyl-fluoren,



Beim Kochen der ms-Pseudocumyl-ms-fluoren-carbonsäure mit verdünnter Kalilauge bis zur Klärung der Lösung schied sich ein gelb-rötliche , harziges Produkt aus, das beim Kneten mit kaltem Wasser zu einer kristallinischen Masse erstarrte.

Das Produkt ist in kaltem Methylalkohol schwer,

in kochendem ziemlich leicht löslich. Die andern gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel nehmen es in der Wärme ebenfalls leicht auf.

Bei einigem Stehen verdünnter äthyl- wie methylalkoholischer Lösungen fielen feine, büschelig vereinigte Nädelchen aus, die, nochmals aus reinem Methylalkohol umkristallisiert, bei 100,5° schmolzen.

Eine Probe wurde im Vakuum und hierauf bei 80° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

0,1562 g Substanz gaben
0,5306 g Kohlendioxyd und
0,1002 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}$:
C = 92,65 %	92,96 %
H = 7,13 %	7,04 %.

Kondensationen mit symmetrischem Trimethylbenzol, mit Benzol und Naphthalin.

Der Versuch mit sym.-Trimethylbenzol wurde wie die vorhergehenden ausgeführt. Die Reaktion war heftig, das Gemisch färbte sich tiefviolett-schwarz, und die Wände des Reaktionsgefäßes bedeckten sich mit einem schmutzig-schwarzen Harze. Nach einstündigem Kochen ließ sich aus dem Reaktionsgemisch ein Produkt isolieren, das Säurenatur besaß; es konnte aber trotz vielfacher Bemühungen nicht gereinigt werden.

Auch als das Mesitylen mit Benzol oder Chloroform verdünnt wurde, blieb die Reaktion heftig und das Resultat wurde nicht besser. Verringerung der Kochdauer führte ebenfalls nicht zum Ziele.

Nicht erfolgreicher waren die Versuche, die Diphenylenglykolsäure mit Benzol zu paaren.

Die analog gebaute Benzilsäure liefert nach Bistrzycki und Mauron [1] bei längerem Kochen mit Benzol und Zinntetrachlorid die erwartete Triphenylessigsäure.

Mehrere, unter wechselnden, möglichst milden Bedingungen ausgeführte Versuche mit der Diphenylenglykolsäure ergaben immer stark gefärbte Produkte, die nicht zu reinigen waren.

Auch Naphthalin lieferte kein faßbares Produkt.

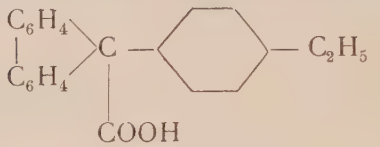
Beim Versuche, eine Verbindung der Diphenylenglykolsäure mit Naphthalin in Benzollösung zu bewirken, wurde dem Reaktionsgemische durch Sodalösung eine nicht näher zu charakterisierende Verbindung entzogen, während nach Verdunstenlassen des Benzols fast alles Naphthalin unverändert zurückerhalten wurde. Nicht günstiger gestaltete sich der Versuch in Chloroformlösung.

Endlich versuchten wir noch, die Diphenylenglykolsäure in geschmolzenem Naphthalin zu lösen und durch Zinntetrachlorid eine Kondensation zu erzielen. Die Resultate waren aber nicht ermutigend, weshalb wir auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichteten.

[1] Ber. **40,** 4062 (1907).

Kondensation mit Äthyl-benzol.

ms-(p-Aethyl-phenyl)-fluoren-ms-carbonsäure,



Mit Rücksicht auf die Resultate, die Bistrzycki und Mauron bei der Kondensation von Benzilsäure mit Äthylbenzol erhalten hatten (vergl. S. 10 und ff.), durfte die Einwirkung der Diphenylenglykolsäure auf diesen Kohlenwasserstoff ein besonderes Interesse beanspruchen.

Daher wurden nun 3 g Zinntetrachlorid, mit 5–6 ccm Äthylbenzol verdünnt, zu einer kochenden Lösung von 3 g Diphenylenglykolsäure in 50–60 ccm Äthylbenzol langsam hinzugegeben und das Gemisch während 40 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Unter Aufschäumen und Braunfärbung trat eine Reaktion ein, deren Produkt als weißer, pulveriger Niederschlag isoliert wurde. Derselbe wurde abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. Er schmolz (roh) ganz unscharf zwischen 80° und 130°. Die rohe Ausbeute betrug 2,8 g.

Trotz aller Mühe gelang es nicht, das Produkt kristallisiert zu erhalten. Aus den Lösungsmitteln schied es sich entweder ölig aus oder hinterblieb nach ihrem Verdunsten in der ursprünglichen Form. Deshalb wurde die Verbindung mehrmals in verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure vorsichtig ausgefällt. Der Schmelzpunkt war immer

noch unscharf bei 110°-130°, bei welch' letzterer Temperatur eine stürmische Gasentwicklung in der geschmolzenen Masse bemerkbar wurde.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen mit bräunlich-roter Farbe, die bei stärkerem Erhitzen dunkler wird.

Nach längerem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium wurde die Säure mit Bleichromat verbrannt.

I.	II.	
0,1390	0,1420	g Substanz gaben
0,4246	0,4338	g Kohlendioxyd und
0,0726	0,0726	g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
	I.	II.	
C =	83,31 %	83,32 %	84,08 %
H =	5,80 %	5,68 %	5,73 %.

Wenngleich diese Analysenresultate recht mangelhaft sind, so lassen sie doch darauf schließen, daß die erwartete ms-(Äthylphenyl)-fluoren-ms-carbonsäure in unreinem Zustande vorliegt. Würde nämlich die Substanz Diphenylenessigsäure vorstellen, deren Bildung nach den Ergebnissen der Arbeit von Bistrzycki und Mauron nicht überraschend gewesen wäre, so hätte sie 80,00 % C und 4,76 % H enthalten müssen. Zudem ergab die Überführung des Produktes in ms-Äthylphenylfluoren (siehe unten) mit Sicherheit, daß es als die obengenannte tertiäre Säure anzusprechen ist. Die eben erwähnte Diphenylenessigsäure ist übrigens bereits längst bekannt. P. Friedländer[1], der sie durch

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 536 (1877).

Reduktion der Diphenylenglykolsäure vermittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten hatte, beschreibt sie als bei 220°–222° schmelzend, während Delacre [1] an einem aus Trichloressigsäureäthylester, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellten Präparate den Schmelzpunkt 209°–210° (bei langsamem Erhitzen) 216°–217° (bei schnellem Erhitzen) beobachtet hat.

Nun wurde das Verhalten der Diphenylenglykolsäure bei der Kondensation mit Äthylbenzol in *Benzollösung* untersucht, in der Hoffnung, hierbei zur Diphenylenessigsäure zu gelangen. Leider wurde ein stark gefärbtes Produkt erhalten, das bisher nicht charakterisiert werden konnte, da es nicht zu reinigen war. Notgedrungen mußte ich daher die Frage, deren Entscheidung diese Versuche mit Äthylbenzol galten, unerledigt lassen. (Vergl. aber S. 70 ff.)

ms-(p-Aethyl-phenyl)-fluoren,

Die rohe Äthylphenyl-fluoren-carbonsäure scheidet, mit verdünnter Kalilauge gekocht, ein gelbliches, öliges Produkt aus, das nach dem Erkalten und Waschen mit Wasser fest wird. Es ist in Alkohol, Eisessig und Methylalkohol weniger löslich als in Benzol, Aceton, Äther und Chloroform. Gewöhnlich fiel es aus den Lösungsmitteln ölig aus. Ein einziges Mal wurde es aus Aceton und Wasser in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die in eine gelblich gefärbte, harz-

[1] Bull. Soc. chim. (3) **27,** 875 (1902). Chem. Zentralblatt, **1902** (2), S. 991.

artige Masse eingebettet waren. Dieselben schmolzen bei 89–90° nach vorhergehendem Erweichen.

Sie wurden im Vakuum getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

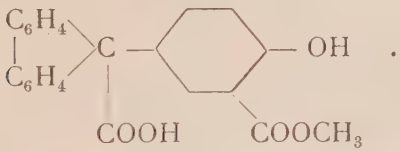
0,1778 g Substanz lieferten
0,6077 g Kohlendioxyd und
0,1068 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}$:
C = 93,22 %	93,33 %
H = 6,67 %	6,67 %.

Diese Zahlen entsprechen recht gut der Zusammensetzung des ms-Äthylphenyl-fluorens, während Diphenylenmethan, das etwa durch Kohlendioxydabspaltung aus Diphenylenessigsäure entstanden wäre, 93,98 % C und 6,02 % H enthalten müßte.

Kondensation mit Salicylsäure-methylester.

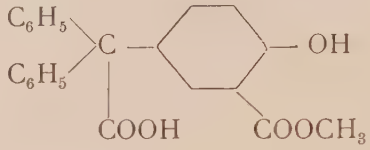
ms-(4-Oxy-3-methocarboxy-phenyl)-fluoren-ms-carbonsäure [1],



Anhangsweise möge hier die Kondensation der Diphenylenglykolsäure mit Salicylsäuremethylester be-

[1] Einem Vorschlage des Herrn Prof. Bistrzycki folgend, bezeichne ich die Gruppe $COOCH_3$ mit « Methocarboxy » statt, wie sonst üblich, mit « Carbmethoxy » oder « Carboxymethyl ».

schrieben werden, die, obwohl eigentlich außerhalb des Rahmens der Arbeit liegend, gelegentlich ausgeführt wurde in Analogie zu der Paarung der Benzilsäure mit dem gleichen Ester. Bei letzterer Reaktion erhielten Bistrzycki und Landtwing[1] eine Estersäure



in zwei Modifikationen, mit den Schmelzpunkten 167° bezw. 202°, von denen die erstere beim Schmelzen oder Kochen mit Eisessig in die letztere überging und deren Beziehung zu einander noch nicht aufgeklärt ist. Dieser Umstand reizte natürlich dazu, die Verhältnisse bei dem Produkte aus Diphenylenglykolsäure und dem genannten Ester zu studieren.

3 g dieser Säure wurden mit einer Lösung von 60 ccm kristallisierbarem Benzol und 2,5 g Salicylsäuremethylester auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und mit 3 g Zinntetrachlorid (mit Benzol verdünnt) versetzt. Die Reaktion vollzieht sich unter Aufschäumen und Braunfärbung des Gemisches. Nach 15 bis 20 Minuten langem Kochen isolierten wir aus demselben in der bereits beschriebenen Weise (S. 29) die erwartete Säure als feinen, weißen Niederschlag. (Rohe Ausbeute 95 bis 98 % der Theorie.)

Das Produkt ist in kochendem Benzol oder in siedendem Chloroform ziemlich schwer löslich. Von Methylalkohol wird es in der Siedehitze ziemlich leicht gelöst.

[1] A. Landtwing, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1906), S. 23 und ff.

Aceton und Äther nehmen es schon bei Zimmertemperatur mit Leichtigkeit auf, während es in Ligroin so gut wie unlöslich ist.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen mit blasser Rosafärbung, die mit zunehmender Temperatur in Rot und schließlich in Violett umschlägt.

Die Verbindung wurde aus Aceton nach Wasserzusatz und einigem Stehen in farblosen, harten, mikroskopischen Prismen erhalten, die sich, ziemlich rasch erhitzt, bei 182°–183° unter geringer rötlicher Färbung zersetzten.

Im Vakuum getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, gaben

0,1500 g Substanz
0,4036 g Kohlendioxyd und
0,0632 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5$:
C = 73,38 %	73,33 %
H = 4,68 %	4,45 %.

Als nun zur Beschaffung einer größeren Menge Materials die Kondensation öfters in gleicher Weise wiederholt wurde, wurden überraschenderweise jedesmal aus demselben Lösungsmittel (Aceton + Wasser) große, zu Krusten zusammengebackene, tafelförmige Kristalle erhalten, die sich nach vorhergehendem Erweichen bei 103°–104° zersetzten, ohne klar zu schmelzen. Dieselben wurden mit Hilfe von Bleichromat verbrannt, nachdem sie entweder im Exsiccator (Analyse I) oder drei Stunden lang bei 65° (Analyse II) getrocknet worden waren, und führten zu folgenden Zahlen, die auf die

Anwesenheit von einem Molekül Kristallwasser hindeuten:

I.	II.	
0,1670	0,1574	g Substanz gaben
0,4264	0,4018	g Kohlendioxyd und
0,0830	0,0762	g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5 + H_2O$:
	I.	II.	
C =	69,64 %	69,62 %	69,84 %
H =	5,52 %	5,38 %	4,76 %.

Die etwas zu hoch ausgefallenen Werte für Wasserstoff erklären sich daraus, daß in beiden Fällen das hygroskopische Bleichromat *kalt* eingefüllt werden mußte.

Um das Kristallwasser quantitativ zu bestimmen, wurde eine exsiccatortrockene Probe der Säure drei bis vier Stunden auf 80°–85° erwärmt. (I.)

Eine zweite Probe wurde im Dampfschranke drei Stunden lang erhitzt. (II.)

I.	II.	
0,1320	0,1279	g Substanz verloren
0,0072	0,0127	g an Gewicht.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5 + H_2O$:
	I.	II.	
H_2O =	5,45 %	9,93 %	4,76 %.

Offenbar hatte die Säure nicht bloß das Kristallwasser, sondern auch Kohlendioxyd verloren. Der Rückstand löste sich in verdünnter Sodalösung nicht vollständig.

Um diese Annahme sicher zu stellen, wurde eine weitere Probe der wasserhaltigen Säure in einem Röhrchen mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat erhitzt, während ein trockener, kohlendioxydfreier Luftstrom über die Substanz strich. Das Röhrchen tauchte in ein Glycerinbad, dessen Temperatur schließlich bis auf 110° gebracht wurde.

0,3490 g Substanz gaben
0,0150 g Wasser und
0,0042 g Kohlendioxyd.

Gefunden :	Berechnet :
H_2O = 4,30 %	4,76 %
CO_2 = 1,20 %	11,64 %.

Gestützt auf diese Resultate können wir annehmen, daß das Produkt vom Schmelzpunkt 103°–104° ms-[4-Oxy-3-methocarboxy-phenyl]-fluoren-ms-carbonsäure ist, welche ein Molekül Kristallwasser enthält.

Es wäre gewiß von Interesse gewesen, die wasserhaltige Säure mit der wasserfreien näher zu vergleichen ; leider gelang es aber nicht, letztere wieder zu erhalten.

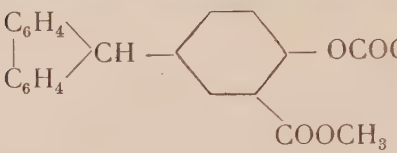
Silbersalz.

Da die Silbersalze organischer Säuren gewöhnlich von normaler Zusammensetzung sind und *wasserfrei* ausfallen, war es ganz angezeigt, die wasserhaltige Säure durch ihr Silbersalz näher zu charakterisieren. Der in der angegebenen Weise (S. 19) erhaltene feine, weiße Niederschlag lieferte folgende Daten :

0,1696 g Substanz gaben
0,0394 g metall. Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{15}O_5Ag$:
Ag = 23,23 %	23,13 %.

ms-(4-Acetoxy-3-methocarboxy)-phenyl-fluoren,



Eine Probe der vorstehend beschriebenen wasserhaltigen Säure wurde mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einige Minuten lang gekocht, abgekühlt und mit viel Wasser verrührt. Hierbei fiel ein gelb-braunes, öliges Produkt aus, das nach einigem Stehen unter Wasser fest wurde. Es wurde mit Wasser zerrieben, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute war gut.

Die Substanz ist in kochendem Eisessig leicht löslich. Ein geringeres Lösungsvermögen ihr gegenüber besitzt kochender Methylalkohol, während Benzol und Aceton sie schon in der Kälte reichlich aufnehmen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht, erteilt sie derselben eine grünliche Färbung, die beim Erwärmen intensiver wird und schließlich in Braun übergeht.

Durch Verdunstung einer mit Wasser versetzten Lösung des Körpers in Aceton wurden zu Krusten verwachsene, spießförmige Kristalle erhalten, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 132°–135° schmolzen

Im Vakuum getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, gaben

I.	II.	
0,1746	0,1442	g Substanz
0,4966	0,4102	g Kohlendioxyd und
0,0820	0,0686	g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{18}O_4$:
	I.	II.	
C =	77,57 %	77,58 %	77,10 %
H =	5,22 %	5,29 %	5,03 %.

Diese Zahlen deuten darauf hin, daß nicht nur eine Acetylierung der Säure eingetreten ist, sondern daß diese dabei auch Kohlendioxyd abgespalten hat, wie das Bistrzycki und v. Weber[1] bei der Acetylierung der Oxyphenylfluoren-carbonsäure auch schon beobachtet haben. Dem entsprechend erwies sich das vorliegende Acetylprodukt beim Verreiben mit verdünnter Sodalösung als unlöslich.

[1] F. v. Weber Dissertation, Freiburg, Schweiz (1905), S. 27.—29.

ZWEITER ABSCHNITT.

Kondensationen der p_2-Ditolylglykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit Salicylsäuremethylester und mit ii-Naphthol.

EINLEITUNG.

Die im ersten Abschnitt beschriebenen Kondensationen der Diphenylenglykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hatten insofern der Erwartung nicht entsprochen, als sie stets ganz normal verlaufen waren, ohne daß jemals Diphenylenessigsäure als Neben- oder Hauptprodukt isolierbar gewesen wäre, während doch bei der Einwirkung von Benzilsäure auf Äthylbenzol das Auftreten von Diphenylessigsäure beobachtet worden war (vergl. S. 10 ff.). Die Versuche mit der Diphenylenglykolsäure litten unter der großen Empfindlichkeit des Carboxyls in den entstehenden tertiären Säuren, welche zur Innehaltung sehr milder Reaktionsbedingungen zwang und die Anwendung von energisch wirkenden Agentien in mehr als einer Richtung verhinderte.

In dieser Hinsicht schien eine andere, der Benzilsäure noch näher verwandte Säure, die p-Tolilsäure $(CH_3\text{-}C_6H_4)_2C(OH).COOH$, bessere Aussichten auf Erfolg zu bieten.

Von Gisiger[1] und Gattermann[2] vor kurzem fast gleichzeitig dargestellt, war sie bereits auf ihre Kon-

[1] Gisiger, Inaugural-Dissertation, Basel (1905), Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 3589 (1906).

[2] Ann. d. Chem. **347,** 364 (1906).

densationsfähigkeit mit Toluol und mit Phenolen von Bistrzycki und A. Blaser[1] geprüft worden, wobei irgendwelche Anomalien nicht zutage getreten waren. Damit war natürlich nicht gesagt, daß solche auch bei den höhern Homologen des Benzols ausbleiben müßten. Wollte man hierüber Gewißheit haben, so mußten die Kondensationen der p-Tolilsäure mit diesen Homologen im einzelnen studiert werden.

In diesem Sinne wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

[1] A. Blaser, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1909).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der p-Tolilsäure.

Die p-Tolilsäure wurde aus p-Toluylaldehyd durch Überführung desselben in Toluoïn und Tolil und Umlagerung des letzteren erhalten, nach den speziellen Angaben Blasers[1]:

Toluylaldehyd wird zunächst durch 1 ½-stündiges Kochen mit gewöhnlichem Alkohol von 95 Vol.-Proz. und etwa 40 %-iger Kaliumcyanidlösung in Toluoïn übergeführt. Dieses p_2-Dimethylbenzoin geht, auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,3–1,35) behandelt, in p_2-Dimethylbenzil (Tolil) über[2].

Die Umlagerung von Tolil in Tolilsäure wurde am zweckmäßigsten durch 18–22-stündiges Erhitzen desselben mit 10 %-iger Kalilauge vorgenommen.

Die so erhaltene rohe Säure schmolz bei 131° statt bei 134°, dem von Gisiger angegebenen Schmelzpunkte, und wurde, um die äußerst verlustreiche Kristallisation zu umgehen, zu den folgenden Kondensationen ohne weiteres verwendet.

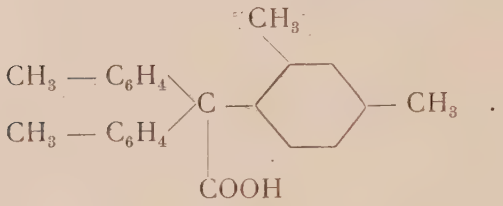
[1] Blaser, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1909), S. 19—21.

[2] Vgl. Levy und Bistrzycki, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 4. Auflage (1902), S. 160—163.

Zunächst wurden m- und o-Xylol in Arbeit genommen, bei denen eine normale Kondensation vorauszusehen war, dann erst das Äthylbenzol, das eine Anomalie eher erwarten ließ.

p_2-Dimethylbenzilsäure und m-Xylol:

2,4,4′,4″-Tetramethyl-triphenylessigsäure,



Ähnlich wie in den vorigen Fällen ließ man eine Mischung von 5 g Zinntetrachlorid mit 8 ccm reinem m-Xylol zu einer siedenden Lösung von 5 g Tolilsäure in etwa 100 ccm reinem m-Xylol langsam zufließen. Unter Aufschäumen und leichter orange-rosa Färbung des Gemisches geht die Kondensation vor sich. Nach 15–20 Minuten wurde die Lösung erkalten gelassen und in der (S. 29) bereits beschriebenen Weise zuerst von überschüssigem Zinnchlorid befreit, sodann mit verdünnter, mäßig warmer Sodalösung ausgezogen. Die filtrierte, alkalische Lösung ließ, mit verdünnter Salzsäure vorsichtig übersättigt, nach einigem Stehen einen weißen, pulverigen Niederschlag ausfallen, der gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Die rohe Ausbeute betrug annähernd 60 % der von der Theorie verlangten.

Das Produkt löst sich in warmem Äthylalkohol oder Benzol ziemlich leicht. Aceton, Äther und Chloroform

nehmen es schon in der Kälte auf. In kochendem Ligroin dagegen ist der Körper nur sehr schwer löslich.

Die Substanz kann aus Äthylalkohol, Aceton oder Eisessig durch Zugabe von wenig Wasser in mikroskopischen, farblosen, sechsseitigen Täfelchen erhalten werden, die bei 225°–227° [1] schmelzen nach kurz vorhergehendem, starkem Erweichen; erst bei ungefähr 245° tritt eine deutlich bemerkbare Gasentwicklung in der geschmolzenen Masse auf.

Die Verbindung löst sich in warmem verdünntem Ammoniakwasser, ebenso in Sodalösung und in Kalilauge. Aus ersterer Lösung kristallisiert das Ammoniaksalz in gut ausgebildeten, etwas gelblich gefärbten, unregelmäßigen Kristallen aus; Zusatz von Ammoniumchlorid oder konzentrierter Lauge zu diesen Lösungen fällt die respektiven Salze aus.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Produkt bei geringem Anwärmen mit gelb-oranger Farbe und unter Entwicklung von Kohlenoxyd. (Vergl. S. 64.)

Zur Analyse wurde eine aus Äthylalkohol kristallisierte Probe verwendet. Dieselbe wurde bei 80°–90° getrocknet und mit Hilfe von Bleichromat verbrannt, wobei sie sich als äußerst schwer verbrennlich [2] erwies.

I.	II.	
0,1366	0,1576 g	Substanz gaben
0,4188	0,4826 g	Kohlendioxyd und
0,0878	0,1006 g	Wasser.

[1] Beim Nehmen der Schmelzpunkte im Schwefelsäurebade empfiehlt es sich, das Schmelzröhrchen durch einen Wattebausch zu verschließen, weil sonst die oberste Schicht der Substanz durch die Schwefelsäure-Dämpfe oft stark angegriffen wird, was die Beobachtung des Schmelzpunktes erschwert.

[2] Ein gleiches Verhalten zeigte auch die Säure aus o-Xylol. (Vgl. S. 67.)

	Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2$:
	I.	II.	
C =	83,62 %	83,51 %	83,72 %
H =	7,14 %	7,09 %	6,98 %.

Wir dürfen also annehmen, daß die erwartete Säure vorliegt. Ihre Konstitution ist zwar nicht besonders bewiesen, doch ist die in der Überschrift angenommene Stellung der Methyle äußerst wahrscheinlich

Silbersalz,

$$(CH_3 — C_6H_4)_2C\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\ COOAg\end{matrix}.$$

Das Salz wurde in der bereits beschriebenen Weise (S. 19) als ziemlich beständiger, weißer, flockiger Niederschlag erhalten. Im Vakuum auf staubfreiem Ton getrocknet, gaben bei der Analyse

I.	II.	
0,1628	0,1736	g Substanz
0,0384	0,0416	g metall. Silber

	Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{23}O_2Ag$:
	I.	II.	
Ag =	23,59 %	23,96 %	23,95 %.

Kohlenoxyd-Abspaltung.

Dieselbe wurde wie früher ausgeführt. (Vergl. S. 20.) Beim Übergießen der Substanz mit der konzentrierten Schwefelsäure erhält man eine leichte gelb-orange

Färbung, ohne merkliche Gasentwicklung. Diese tritt erst bei ungefähr 50° ein. Das Optimum liegt zwischen 60° und 70°, bei welcher Temperatur das angesammelte Gasvolumen bereits konstant wird. Trotzdem wurde langsam bis auf 150° erhitzt. Die anfängliche Farbe der Lösung ging dabei in Braun-orange (mit grünlichem Schimmer) über.

0,2470 g Substanz gaben (nach Abzug der beigemengten Luft)
17,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 710 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2 - CO$:
CO = 7,75 %	8,14 %.

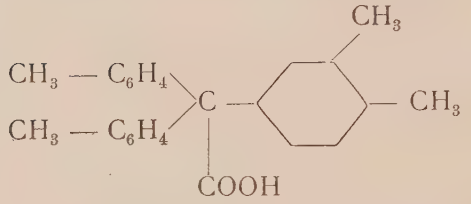
Eine Absorption von Schwefeldioxyd hatte in der vorgelegten Bicarbonatlösung nicht stattgefunden.

Ähnlich wie bei der Tritolylessigsäure [1] ist also auch hier die Kohlenoxydabspaltung eine vollständige. Als die erkaltete, schwefelsaure Lösung in viel kaltes Wasser gegossen wurde, fiel kein Carbinol aus, sondern es entstand eine klare Lösung, die ohne Zweifel eine Sulfonsäure des gebildeten Carbinols enthielt. Wird die Reaktion unter *gelindem* Erwärmen vorgenommen, so scheidet sich dieses Carbinol beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in kaltes Wasser aus. Es wurde bisher nicht näher untersucht.

[1] Vgl. Blaser, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1909), S. 29.

p_2-Dimethylbenzilsäure und o-Xylol:

3,4,4′,4″-Tetramethyl-triphenylessigsäure,



Zur Verwendung gelangten bei dieser Kondensation: 5 g Tolilsäure, in 100 ccm reinem o-Xylol gelöst, und 5 g Zinntetrachlorid, mit 8 ccm o-Xylol verdünnt. Die Kochdauer betrug 25 Minuten. Man erhielt so 5 g eines weißen, gut filtrierbaren Produktes.

Es löst sich in der Wärme in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln; in kochendem Ligroin ist es sehr schwer löslich. Beim Erkalten einer kochenden, mit wenig Wasser versetzten Lösung in Alkohol, Methylalkohol oder Eisessig fällt es in mikroskopischen, schief abgestumpften, prismatischen Kristallen aus, während eine ätherische Lösung beim Verdunsten schichtenweise zusammengewachsene Blättchen lieferte.

Die aus verdünntem Methylalkohol kristallisierte Verbindung schmilzt bei 206,5°–207,5° nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen. Bei 240°–245° läßt sich eine deutliche Gasentwicklung in der geschmolzenen Masse beobachten.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen zunächst in Orange und schließlich in Rotbraun übergeht. Eine Gasentwicklung ist bei leichtem Erwärmen deutlich sichtbar.

Wie schon Seite 63 (Anmerkung) erwähnt, zeichnet sich auch diese Substanz durch Schwerverbrennlichkeit aus, so daß es sich empfiehlt, dem Bleichromat, mit dem der Körper gemischt wird, etwas Kaliumbichromat zuzusetzen. Analyse (III).

I.	II.	III.	
0,1614	0,1490	0,1384 g	Substanz gaben
0,4930	0,4548	0,4248 g	Kohlendioxyd und
0,1074	0,0972	0,0894 g	Wasser.

	Gefunden :			Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2$:
	I.	II.	III.	
C =	83,31 %	83,25 %	83,71 %	83,72 %
H =	7,39 %	7,25 %	7,18 %	6,98 %.

Das Verhalten dieses Körpers gegenüber verdünntem Ammoniakwasser, Sodalösung oder Alkalihydroxydlösung ist dasselbe wie das der Säure aus m-Xylol (S. 63).

Silbersalz,

$$(CH_3 - C_6H_4)_2C\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 \\ COOAg \end{matrix} .$$

In der schon beschriebenen Weise (S. 19) erhalten und getrocknet, lieferten bei der Analyse

0,1440 g des Salzes
0,0342 g metall. Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{23}O_2Ag$:
Ag = 23,75 %	23,95 %.

Kohlenoxyd-Abspaltung.

Ähnlich wie die vorher beschriebene isomere Säure, gibt auch die vorliegende, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bei Zimmertemperatur kein Kohlenoxyd ab. Erst von etwa 70° an entwickelt sich dieses langsam, indem sich die Lösung über hellgelb und gelbbraun dunkel rotbraun färbt. Die Temperatur wurde langsam bis auf 180° gebracht, ohne daß ein Entweichen von Schwefeldioxyd zu beobachten war.

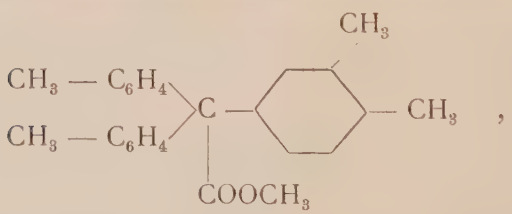
0,2248 g Substanz lieferten (Luft abgezogen)
16 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 709 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2 - CO$:
CO = 7,70 %	8,14 %.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd ist also auch in diesem Falle fast quantitativ.

Auch hier entstand beim Eingießen einer (nicht hoch erhitzten) schwefelsauren Lösung in viel kaltes Wasser eine leichte, milchige Trübung.

3,4,4′,4″-Tetramethyl-triphenylessigsäure-methylester,



wurde aus der oben beschriebenen Säure mit Dimethylsulfat dargestellt.

2 g der Säure aus o-Xylol wurden in 10 %-iger Kalilauge (2 Mol.) gelöst und die auf ungefähr 70° erwärmte Lösung mit (1 Mol.) Dimethylsulfat versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Der rohe Ester schied sich als gelblicher, harziger Körper aus, der beim Digerieren mit Sodalösung und nachherigem Auswaschen fest wurde.

Er wurde aus Methylalkohol in mikroskopischen Täfelchen oder Prismen erhalten, die bei 205°–207° schmolzen, nachdem sie vorher ziemlich stark erweicht waren. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit citronengelber Farbe, die beim Erwärmen in Gelborange übergeht und schließlich einen rot-bräunlichen Ton annimmt. In verdünnter warmer Sodalösung ist er unlöslich, beim Kochen tritt Verseifung ein.

0,1534 g bei 110° getrocknete Substanz gaben (mit Bleichromat verbrannt)
0,4699 g Kohlendioxyd und
0,1010 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2$:
C = 83,54 %	83,80 %
H = 7,32 %	7,26 %.

Derselbe Ester läßt sich auch beim Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung der Säure erhalten.

Kondensationen mit Äthylbenzol.

A. In Benzollösung.

In der Einleitung ist ausführlich dargelegt worden, daß die Benzilsäure, mit Äthylbenzol und Zinntetrachlorid gekocht, je nach den Versuchsbedingungen vorwiegend Diphenylessigsäure[1] oder p-Äthyltriphenylessigsäure liefert (vergl. S. 11). Diphenylenglykolsäure hatte uns nur Äthylphenyl-fluoren-carbonsäure ergeben, während es uns dabei nicht gelungen war, Diphenylenessigsäure zu isolieren (S. 46–48).

Nun wurde die p_2-Dimethyl-benzilsäure mit Äthylbenzol kondensiert und zwar zuerst gelöst in reinem, thiophenfreiem Benzol. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Tolilsäure und 2 g Äthylbenzol in 60–80 ccm Benzol gelöst und nach Zugabe von 3 g Zinntetrachlorid, das mit Benzol verdünnt war, während 35 Minuten auf dem siedenden Wasserbade gehalten. Durch die übliche Behandlung des Reaktionsgemisches wurde ein fast weißes Rohprodukt in einer Ausbeute von 2,1 g erhalten, das roh bei 125°–128° schmolz.

Es kristallisiert aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen, harten Täfelchen oder Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 140,5°–141° klar schmelzen. Bei ungefähr 200°–220° ist ein Aufsteigen von Gasbläschen in der geschmolzenen Masse zu bemerken.

Diese Substanz ist in kochendem Wasser nur spuren-

[1] Bistrzycki und Mauron, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 4060 (1907).

weise löslich[1], in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln aber ziemlich leicht löslich, besonders in der Wärme. Auch von siedendem Ligroin wird sie aufgenommen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelber Farbe, die beim Erwärmen rot-braun wird. Eine Gasentwicklung findet schon bei Zimmertemperatur statt. (S. 79.)

Zur Analyse wurden zwei verschiedene Proben im Platinschiffchen verbrannt. (Zur Analyse I aus verdünntem Aceton kristallisiert und im Vakuum getrocknet, zur Analyse II aus Eisessig, auf 80° erhitzt).

I.	II.	
0,1434	0,1452	g Substanz gaben
0,4198	0,4226	g Kohlendioxyd und
0,0864	0,0882	g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:
	I.	II.	
C =	79,84 %	79,38 %	80,00 %
H =	6,69 %	6,75 %	6,67 %.

Die erhaltenen Analysenzahlen lassen keinen Zweifel darüber, daß das vorliegende Produkt keine Äthyl-phenyl-ditolylessigsäure ist, die 83,72 % C und 6,98 % H enthalten müßte. Sie stimmen dagegen genügend auf die Formel der p_2-Ditolyl-essigsäure $C_{16}H_{16}O_2$, die bereits bekannt ist.

Fritsch und Feldmann[2] erhielten sie durch

[1] Im Gegensatze zu der Tolilsäure, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst.

[2] Fritsch und Feldmann, Ann. d. Chem. **306,** 81 (1899).

sechsstündiges Erhitzen von Ditolyl-dichloräthylen, $(CH_3 — C_6H_4)_2C = CCl_2$, mit Natriumalkoholatlösung auf 180° und fanden für sie den Schmelzpunkt 144°.

Die vorliegende Säure entsprach in ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften der Säure von Fritsch und Feldmann; da aber ihr Schmelzpunkt ein wenig tiefer lag, wurde zur Sicherung der Identität noch der Äthylester [1] dargestellt und zwar durch Einleiten von Salzsäuregas in die äthylalkolische Lösung der Säure. Wir erhielten denselben, aus Alkohol kristallisiert, in weißen, tafelförmigen Kristallblättchen, die bei 64°–65° schmolzen. Fritsch und Feldmann geben 65° als Schmelzpunkt dieses Esters an.

Auch das durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete Bariumsalz (leicht in Alkohol löslich), sowie das Caliumsalz (feine Nädelchen aus verdünntem Alkohol) wurden dargestellt und wiesen die für sie angegebenen Eigenschaften auf.

B. In reinem Aethylbenzol.

Nun wurde die Kondensation unter Fortlassung des Benzols wiederholt in der Erwartung, jetzt (ähnlich wie bei der Benzilsäure) in normaler Weise zu der äthylphenylierten tertiären Säure zu gelangen.

Die Reaktion wurde in der oben beschriebenen Art mit 3 g Tolilsäure in 50 ccm Äthylbenzol und 3 g Zinntetrachlorid ausgeführt. Sie war ziemlich heftig, begleitet von starkem Aufschäumen und Färbung des Gemisches, das in diesem Falle nur 10 Minuten lang im Sieden erhalten wurde. So wurden nach der angegebenen Behandlung des Reaktionsgemisches 2,5 g eines weißen

[1] Dieselben, Ann. d. Chem. **306,** 82 (1899).

Rohproduktes gewonnen, das bei ungefähr 135° schmolz. Es wurde sowohl aus Aceton + Wasser, wie aus Eisessig gut kristallisiert erhalten und schmolz dann bei 140,5°–141°, nach kurz vorhergehendem Erweichen. Die Ausbeute an *reinem* Produkt betrug 1,5 g.

Das Verhalten der Substanz den Lösungsmitteln und konzentrierter Schwefelsäure gegenüber war dasselbe wie bei dem vorher (S. 70) beschriebenen Körper.

Eine zur Analyse im Vakuum getrocknete Probe aus Aceton + Wasser lieferte bei der Verbrennung (I. mit Bleichromat, II. im Platinschiffchen, unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff) folgende Zahlen:

I.	II.	
0,1306	0,1844 g	Substanz gaben
0,3828	0,5448 g	Kohlendioxyd und
0,0808	0,1152 g	Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:
	I.	II.	
C =	79,94 %	80,58 %	80,00 %
H =	6,87 %	6,94 %	6,67 %.

Die Tolilsäure war also auch unter diesen Bedingungen in Ditolylessigsäure übergegangen, abweichend von der Benzilsäure.

Der Verlauf der Reaktion ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Nur soviel läßt sich sagen, daß sie *nicht* nach dem Schema verläuft, das Nef für die durch Erhitzen bewirkte Zersetzung der Benzilsäure aufgestellt hat. (Vgl. S. 10). In letzterem Falle nämlich müßten *zwei* Moleküle Tolilsäure *ein* Molekül Ditolylessigsäure unter Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd ergeben. Nun wurde aber *mehr* als die einem Molekül entsprechende

Menge an Ditolylessigsäure erhalten (in beiden Fällen aus 3 g Tolilsäure, 2,1 g und 2,5 Ditolylessigsäure) und *sehr viel* weniger Kohlendioxyd, fast nur Spuren desselben.

Zur Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds wurde die Kondensation in einem weithalsigen Kolben vorgenommen, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Die erste Bohrung trug einen Hahntrichter, durch welchen das Zinntetrachlorid zugegeben werden konnte, die zweite ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, durch das trockene, kohlendioxydfreie Luft in den Apparat eingeleitet werden konnte, die dritte einen aufsteigenden Kühler, der mit einem Ableitungsrohr versehen war, und an den sich die Absorptionsapparate schlossen, nämlich zunächst ein U-Rohr, das zur Aufnahme von Benzol- oder Äthylbenzoldämpfen mit Anthracen beschickt war, sodann eine kleine Waschflasche mit ausgekochtem Wasser, um die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure zurückzuhalten, hierauf ein Chlorcalciumrohr und endlich ein Geissler'scher Kaliapparat nebst angefügtem Natronkalkrohr. In den Kolben brachte man die Komponenten der Kondensation: 5 g Tolilsäure, 3,5 g Äthylbenzol und 100 ccm Benzol, füllte ihn mit trockener, kohlendioxydfreier Luft, verband ihn mit den Absorptionsapparaten, erhitzte den Inhalt zum Sieden und ließ nun Zinntetrachlorid eintropfen. Während der ganzen Reaktion ließ man den erwähnten Luftstrom den Apparat durchstreichen. Nachdem ein Vorversuch, in dem statt der Kalilauge Barytwasser vorgelegt worden war, ergeben hatte, daß tatsächlich etwas Kohlendioxyd abgespalten wurde, wurde dieses im Hauptversuche in analytischer Kalilauge quantitativ aufgenommen.

5,0000 g Tolilsäure gaben
0,0124 g Kohlendioxyd.

Gefunden :	Berechnet für $2\,C_{16}H_{16}O_3 - CO_2$:
$CO_2 = 0{,}25\ \%$	8,6 %.

Der tatsächliche Verlauf der Reaktion bleibt nach dieser negativen Feststellung noch aufzuklären.

Versuch zur Kondensation der p-Tolylsäure mit Aethylbenzol mittels Eisessig-Schwefelsäure.

In der Meinung, daß die Reaktion zwischen p-Tolilsäure und Äthylbenzol vielleicht normal verlaufen könnte, wenn ein anderes Kondensationsmittel und zwar in der Kälte verwendet würde, wurde das Zinntetrachlorid durch konzentrierte Schwefelsäure (1,84) in Eisessiglösung ersetzt, eine Mischung, die sich bekanntlich schon oft [1] bewährt hat.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g p-Tolilsäure in 20 ccm Eisessig gelöst, mit einem kleinen Überschusse von Äthylbenzol versetzt und unter Durchrühren mit einer Turbine in einer Kältemischung auf etwa $-5°$ abgekühlt. Nun ließ man sehr langsam 50 ccm reine Schwefelsäure zutropfen, so daß das Gemisch sich nicht merklich erwärmte. Die ersten Tropfen der Schwefelsäure riefen eine leichte Gelbfärbung des Gemisches hervor, die gegen Ende einen Stich ins Rötliche annahm. Als alle Schwefelsäure zugegeben war, wurde die Mischung noch einige

[1] Vgl. Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig, 1889-91, II, 194.

Zeit gut durchgerührt, hierauf die Kältemischung entfernt und unter weiterem Durchrühren die Temperatur des Gemisches bis auf + 12° steigen gelassen. So wurde eine weiße, zu Klümpchen zusammengeballte, etwas klebrige Masse erhalten, die beim darauffolgenden Eingießen des Gemisches in kaltes Wasser zusammenbackte. Sie wurde gesammelt, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die rohe Ausbeute betrug 2 g.

Der Körper war in Sodalösung und in verdünnter Kalilauge unlöslich, was bewies, daß die gesuchte Säure nicht vorlag. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er löslich und kann aus solchen, die mit Wasser mischbar sind, dadurch ausgefällt werden.

Aus Aceton + Wasser wurde die Verbindung bei einigem Stehen in mikroskopischen, gut ausgebildeten, kurzen, vierseitigen, farblosen Prismen erhalten. Sie kann ebensogut aus Alkohol, Methylalkohol oder Eisessig kristallisiert werden und schmilzt in jedem Falle bei 204°–206° nach kurz vorhergehendem Erweichen.

Zur Verbrennung mit Bleichromat wurde sie bei 100° getrocknet.

I.	II.	
0,1440	0,1694 g	Substanz gaben
0,4274	0,5004 g	Kohlendioxyd und
0,0802	0,0926 g	Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{32}H_{28}O_4$:
	I.	II.	
C =	80,95 %	80,57 %	80,67 %
H =	6,19 %	6,07 %	5,88 %

Diese Zahlen deuten bereits darauf hin, daß ein Anhydrid der Tolilsäure vorliegt, das, da es keinen Säure-

charakter besitzt, mit dem Benzilid in Parallele zu stellen ist, welches Klinger und Standke [1] aus Benzilsäure und Phosphorsäureanhydrid erhalten haben. Ein anderes Anhydrid, das p_2-Dimethylbenzilsäureanhydrid,

$$\begin{matrix}(CH_3 — C_6H_4)_2 — C(OH) — CO \\ (CH_3 — C_6H_4)_2 — C(OH) — CO\end{matrix}\!\!>\!O \quad ,$$

ist kürzlich von Gattermann [2] durch halbstündiges Erhitzen von Tolilsäure auf 150° erhalten und als farblose Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 164° beschrieben worden. Das vorliegende Produkt ist also mit dem von Gattermann nicht identisch.

Bei einem Versuche, Tolilsäure und Pseudocumol mit Hilfe von Zinntetrachlorid zu kondensieren, hatte uns das negative Ergebnis der Reaktion veranlaßt, einen Versuch in der Seite 75 beschriebenen Weise mit Eisessig-Schwefelsäure auszuführen. Hierbei entstand gleichfalls das oben beschriebene Anhydrid vom Schmelzpunkt 204°–206°. (Analyse III.)

Es war also zu erwarten, daß dasselbe sich auch dann bilden würde, wenn das Äthylbenzol oder das Pseudocumol weggelassen würde, was auch zutraf. Die Reaktion zwischen Eisessig-Schwefelsäure und Tolilsäure wurde bei Zimmertemperatur bewirkt.

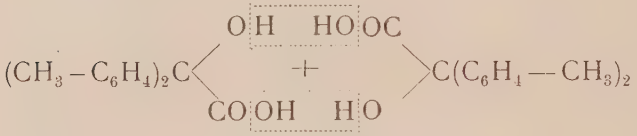
Der hierbei resultierende Körper war wiederum derselbe, was seinen Schmelzpunkt und sein Verhalten anbetrifft. (Analyse IV.)

III.	IV.	
0,1578	0,1594	g Substanz gaben
0,4662	0,4704	g Kohlendioxyd und
0,0866	0,0862	g Wasser.

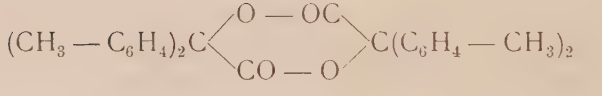
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1213-1214 (1889).
[2] Ann. d. Chem. **347,** 365 (1906).

	Gefunden :		Berechnet für $C_{32}H_{28}O_4$:
	III.	IV.	
C =	80,57 %	80,49 %	80,67 %
H =	6,09 %	6,00 %	5,88 %.

Die konzentrierte Schwefelsäure hatte also auf die Tolilsäure wasserentziehend im Sinne der folgenden Gleichung eingewirkt :



$$- 2\,H_2O =$$



Das Produkt ist in Analogie zum Benzilid als *p-Tolilid* oder p_2-Dimethylbenzilid zu bezeichnen.

Benzilid läßt sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht in Benzilsäure zurückverwandeln.

Um das *Tolilid* in dieser Hinsicht zu prüfen, wurde es mit verdünnter Kalilauge und wenigen Kubikzentimetern Alkohol gekocht. Die abfiltrierte alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt und sich selbst überlassen. Nach einigem Stehen schieden sich gut ausgebildete Kristalle von Tolilsäure ab, die nach dem Trocknen scharf bei 131°–132° schmolzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, zeigten sie die der Tolilsäure eigene orange-rote Färbung der Lösung.

Kohlenoxyd-Abspaltung aus Ditolylessigsäure.

Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] haben gezeigt, daß die Diphenylessigsäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zwar Kohlenoxyd abspaltet, jedoch im Gegensatze zur Triphenylessigsäure[2] nicht quantitativ, nämlich nur zu 8,6 % statt der berechneten 13,2 %. Von der Ditolylessigsäure war ein ähnliches Verhalten zu erwarten.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rotbraun übergeht. Schon bei Zimmertemperatur konnte eine, wenn auch unbedeutende Gasentwicklung bemerkt werden. Namhaft wird dieselbe erst gegen 150°–165°. Bei etwas höherer Temperatur läßt die Lösung auch Schwefeldioxyd entweichen.

0,2844 g Substanz lieferten
9,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd (abzügl. Luft) bei
16° und 700 mm Barometerstand.

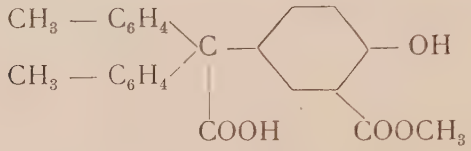
Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2 - CO$:
CO 3,56 %	11,67 %

Wenn in diesem Falle also noch sehr viel weniger Kohlenoxyd eliminiert wird als bei der Diphenylessigsäure, so dürfte das daher rühren, daß die beiden Tolylreste leichter sulfonierbar sind als die Phenylgruppen, und daß die entstandenen Sulfoncarbonsäuren der Kohlenoxyd-Abspaltung nicht mehr zugänglich sind.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 63-64 (1906); **41**, 1665 (1908).
[2] Bistrzycki und Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 839 (Anm. 2) und 1822, Berichtigung (1905).

Kondensation der Tolilsäure mit Salicylsäuremethylester:

3-Oxy-4-methocarboxy-4′,4″-dimethyl-triphenylessigsäure.



Auch die Tolilsäure wurde bei dieser Gelegenheit, gleich der Diphenylenglykolsäure, mit Salicylsäuremethylester kondensiert und zwar wieder in der (S. 29) angegebenen Weise. Die Kochdauer betrug 35 Minuten. Aus 3 g Tolilsäure wurden 4 g eines weißen, gut filtrierbaren Rohproduktes erhalten. Es ist in kochendem Wasser unlöslich, löst sich dagegen in warmem, verdünntem Ammoniakwasser und in Sodalösung. Von den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln wird es in der Siedehitze reichlich aufgenommen.

Zur Reinigung wird der Körper aus Eisessig durch Verdunstenlassen kristallisiert. Die hierbei erhaltenen Kristallkrusten bestehen aus mikroskopischen, farblosen, unregelmäßigen Blättchen, die nach einer zweiten Kristallisation bei 186°–187° schmelzen, nachdem sie kurz vorher stark erweicht sind. Bei ungefähr 200° macht sich eine Gasentwicklung in der geschmolzenen Masse bemerkbar.

Die Verbrennung (mit Bleichromat) der bei 80° getrockneten Substanz ergab die erwartete Zusammensetzung:

0,1500 g Substanz lieferten
0,4050 g Kohlendioxyd und
0,0816 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_5$:
C = 73,64 %	73,85 %
H = 6,04 %	5,64 %.

Die Säure, deren in der Überschrift angenommene Konstitution außer Zweifel steht [1], löst sich in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur mit gelb-oranger Färbung, verbunden mit Gasentwicklung. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser fällt ein wenig gefärbter, flockiger Niederschlag aus, wahrscheinlich das entsprechende Carbinol, das bisher noch nicht näher untersucht werden konnte.

Der Dimethylester

wurde mit Dimethylsulfat dargestellt. Die alkoholische Lösung der Säure (1 Mol.) wurde auf dem siedenden Wasserbade unter abwechselnder, portionenweiser Zugabe (von 2 ½ Mol.) Dimethylsulfat und (2 ½ Mol.) Natronlauge kurze Zeit gekocht und der gebildete Ester mit Wasser ausgefällt.

Er wurde durch Verdunstenlassen einer methylalkoholischen Lösung in farblosen, zu Aggregaten verwachsenen, mikroskopischen, prismatischen Blättchen erhalten, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 119°–120,5° schmolzen.

[1] Vgl. Bistrzycki und Landtwing, Dissertation des letzteren, Freiburg, Schweiz (1906), Seite 27.

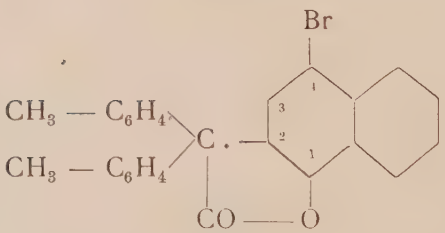
Bei 80° getrocknet und im Platinschiffchen verbrannt, lieferten

0,1552 g Substanz
0,4202 g Kohlendioxyd und
0,0858 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_5$:
C = 73,84 %	74,26 %
H = 6,14 %	5,94 %

Kondensation mit α-Naphthol und Bromierung des Reaktionsproduktes.

4 (?)-Brom-1-oxy-2-naphthyl-4′,4″-ditolyl-essigsäurelacton,



Zum Schlusse wurde die Tolilsäure noch mit α-Naphthol kondensiert, in Analogie zu der gleichen Paarung der Benzilsäure nach Geipert[1], der dabei wider Erwarten keine p-Oxynaphthyldiphenylessigsäure, sondern ausschließlich das Lacton der entsprechenden o-Oxysäure erhalten hatte.

5 g Tolilsäure wurden mit 3 g α-Naphthol in 120 ccm

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 671 (1904).

reinem Benzol gelöst und mit 5 g Zinntetrachlorid während 3 $^1/_2$–4 Stunden in gelindem Sieden erhalten.

Auch hier ließ die zum Ausschütteln gebrauchte verdünnte Sodalösung beim Ansäuern nur Spuren eines säureartigen Körpers ausfallen. Dagegen hinterließ die getrocknete Benzollösung beim Verdunsten eine rotbraune, klebrige Masse (ungefähr 7 g), die nicht kristallisiert werden konnte. Deshalb wurde sie in überschüssigem Chloroform gelöst und diese Lösung mit 4 g (statt theor. 3,5 g) Brom versetzt. Das Gemisch wurde einige Zeit sich selbst überlassen und sodann die eingetretene Reaktion auf dem angeheizten Wasserbade vollendet. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterblieb eine schwarze, kristallinische Masse, die mit verdünnter Kalilauge zerrieben und mit Wasser gut ausgewaschen wurde, in einer Ausbeute von 8,4 g (theor. 8,5 g). Sie wurde in heißem Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser zum Kristallisieren gebracht. So wurden gefärbte Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig (ohne Wasser) sich als mikroskopische, noch etwas gelblich gefärbte, prismatische Nädelchen erwiesen.

Die Verbindung schmilzt bei 170,5°–172°. Sie ist schwer löslich in kochendem Äthyl- oder Methylalkohol. Siedendes Ligroin oder Petroläther nehmen sie leicht auf, während Benzol und Aceton sie schon in der Kälte lösen.

Die Analysen der bei 80° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I.	II.	
0,1510	0,1534 g	Substanz gaben
0,3884	— g	Kohlendioxyd
0,0604	— g	Wasser und
—	0,0644 g	Silberbromid (nach Carius).

	Gefunden :		Berechnet für $C_{26}H_{19}O_2Br$:
	I.	II.	
C =	70,15 %	—	70,43 %
H =	4,44 %	—	4,29 %
Br =	—	17,87 %	18,06 %.

Es liegt also ein Monobromlacton vor. Wahrscheinlich nimmt das Bromatom die Parastellung zum Naphtholsauerstoff ein.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Amédée Schneider, wurde am 12. Mai 1880 in Freiburg (Schweiz) geboren, als Sohn des Michael Schneider und seiner Gattin Ernestine, geb. Romann. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich in meiner Vaterstadt zunächst an der Bürgerschule und dann am Kollegium St.-Michael, das ich nach Abschluß der acht Klassen im Sommer 1899 verließ. Im gleichen Jahre wurde ich an der dortigen Universität immatrikuliert. Von 1901-1904 mußte ich meine Studien unterbrechen, um meiner Militärpflicht in Frankreich Genüge zu leisten. Nach meiner Rückkehr nahm ich meine Studien an der Universität Freiburg wieder auf, wo ich am 4. Juni 1910 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Seit Mai 1907 bekleide ich die Stelle eines Assistenten am II. Chem. Institute der genannten Universität.

Während meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren: Arthus, Baumhauer, Bistrzycki, Dhéré, v. Kowalski, Kathariner, de Thierry, Thomas-Mamert † und Westermaier †.

Diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.